

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Intensidades absolutas en infrarrojo de las bandas  
fundamentales del anhídrido sulfuroso**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Herranz González**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324473705

544

14E12

INTENSIDADES ABSOLUTAS EN INFRARROJO DE LAS

BANDAS FUNDAMENTALES DEL ANHIDRIDO SULFUROSO

616428547  
i 36133802

M E M O R I A

presentada para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

por

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro .....30.249.....

José Herranz González



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
BIBLIOTECA

*José Herranz*

MADRID

Enero de 1956



El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Espectroscopia Molecular del Instituto de Química Física "A. de G. Rocasolano", bajo la dirección del Prof. Dr. J. Morcillo Rubio, a quien me complace en expresar mi reconocimiento, así como al Dr. J. Fernández Blazgo por sus consejos y dirección en la parte matemática.

Así mismo, me es grato expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. O. R. Foz, que se ha dignado apadrinar esta Memoria, y al Prof. Dr. A. Rius, Director de dicho Instituto, por las facilidades que me han sido dispensadas en el mismo.

Igualmente, deseo hacer constar mi gratitud al Instituto de Farmacología Española y al Patronato Alfonso X el Sabio por la concesión de una beca, en el primer Centro, durante el año 1954 y primer semestre de 1955 y, en el segundo, durante el año 1953 y segundo semestre de 1955.

## I N D I C E

<u>INTRODUCCION</u> .....	pág.	1
<u>- I - METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u> .....		6
A) ESPECTROS Y ESPECTROGRAFOS INFRARROJOS ..		7
a) Generalidades .....		7
b) Vibraciones Moleculares .....		9
c) Espectros de vibración-rotación .....		16
d) Características generales de los es- pectrógrafos de infrarrojo .....		22
e) Espectrógrafo Perkin-Elmer, Modelo 112		33
B) FUNDAMENTOS DE LOS METODOS DE MEDIDA DE INTENSIDADES ABSOLUTAS .....		36
a) Primeros métodos de medida .....		36
b) Método de Wilson y Wells .....		41
c) Demostración general del método de Wilson y Wells .....		44
d) Discusión crítica de los distintos métodos .....		55
e) Influencia de la presión y de la an- chura de rendija .....		58
C) DESCRIPCION DE LA TECNICA ADOPTADA .....		66
a) Generalidades .....		66
b) Células de absorción .....		70
c) Instalación de vacío .....		75
d) Medida de la presión parcial .....		79
e) Medida de la presión total .....		88

f) Elección de variables en el espectro- grafo .....	90
g) Representación gráfica y medida de áreas	99

## **- II - INTENSIDADES DE LAS BANDAS FUNDAMENTALES DEL**

<b><u>ANHIDRIDO SULFUROSO</u></b> .....	101
<b>A) OPERACIONES GENERALES</b> .....	102
a) Obtención y purificación del SO <sub>2</sub> .....	102
b) Pruebas previas .....	102
c) Realización de una medida y correccio- nes necesarias .....	105
<b>B) RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS</b> .....	117
a) Banda fundamental $\nu_3$ .....	117
b) Banda fundamental $\nu_1$ .....	136
c) Banda fundamental $\nu_2$ .....	145
d) Precisión de las medidas .....	157

## **- III - DISCUSION DE RESULTADOS** ..... 165 |

<b>A) TEORIA DE LAS INTENSIDADES DE LAS BANDAS DE VIBRACION-ROTACION</b> .....	166
a) Teoría elemental de la absorción de la radiación por la materia .....	168
b) Relación con las medidas experimentales	179
c) Transiciones de vibración-rotación .....	183
d) Expresión de la intensidad de las bandas fundamentales de vibración-rotación ....	191
<b>B) DINAMICA DE LAS PROPIEDADES POLARES DEL SO<sub>2</sub></b>	202
a) Cálculo general de las coordenadas nor- males .....	202
b) Coordenadas normales del SO <sub>2</sub> .....	209



o) Variación del momento dipolar en las vibraciones normales .....	221
d) Interpretación de los resultados obtenidos para el SO <sub>2</sub> .....	224
<u>CONCLUSIONES</u> .....	233
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	238

## INTRODUCCION

La correlación de las intensidades absolutas de las bandas de vibración-rotación en infrarrojo y de las líneas Raman con la polaridad y polarizabilidad, respectivamente, de los enlaces correspondientes, tienen una gran importancia para el estudio de la estructura molecular, así como en Teoría de enlaces. A pesar de ello y de la gran extensión que ha adquirido desde hace años la Espectroscopia Infrarroja, son muy pocos los trabajos dedicados a la medida de intensidades absolutas de bandas en infrarrojo, debido, principalmente, a las dificultades experimentales. Sólo en la actualidad ha empezado a adquirir este campo la consideración que merece.

La mayoría de los trabajos de infrarrojo centran su atención en la medida de la frecuencia de las bandas de vibración, que dependen de las fuerzas interatómicas y configuración molecular, y son suficientes para esclarecer las propiedades geométrico-estructurales de las moléculas investigadas. La intensidad de una banda de absorción infrarroja, por el contrario, es función de la variación del momento dipolar y, por lo tanto, de la variación de la configuración electrónica de la molécula al ejecutar ésta una vibración. Las medidas de intensidades permiten, por consiguiente, deducir ciertas conclusiones sobre las propiedades eléctricas de las moléculas, cosa que no puede hacerse a partir de las frecuencias de las bandas; en particular, se obtiene un conocimiento del efecto



que, sobre la estructura electrónica de la molécula, producen las distorsiones de las posiciones nucleares de equilibrio.

La intensidad de una banda de vibración depende directamente de la magnitud  $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}\right)_{Q_i=0}$ , es decir, de la derivada del momento dipolar,  $\vec{\mu}$ , respecto a la coordenada normal correspondiente,  $Q_i$ , y como las coordenadas normales están relacionadas linealmente con las coordenadas internas,  $r_i$ , longitud de enlaces, ángulos, etc., se puede obtener la variación del momento dipolar con respecto a éstas,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r_i}\right)_{r_i=r_e}$ . Esta magnitud tiene las dimensiones de una carga, a veces se le llama carga efectiva, y representa formalmente la carga eléctrica que se desplaza durante una vibración normal.

Un conocimiento completo de la función  $\mu = f(r)$  nos informaría ampliamente sobre la naturaleza del enlace en la correspondiente molécula. En el caso de un enlace apolar puro,  $\mu$  tiende a cero para valores grandes de  $r$ ; en cambio, para un enlace iónico tiende al valor e.r. En general, sólo se conoce  $\mu_e$ , esto es, el momento dipolar estático. El conocimiento de la derivada en el punto de equilibrio,  $r_e$ , puede aclarar, en ciertos casos, el comportamiento de la función en otros puntos y, por lo tanto, permite deducir conclusiones sobre la naturaleza del enlace.

Hasta el año 1.946, sólo de forma esporádica, aparecen en la bibliografía algunas medidas aisladas de intensidades, si bien los resultados obtenidos tienen, en general, grandes errores, a veces mayores del 100%. En este año, Wilson y Wells (1) hacen un estudio teórico del método de medida de intensidades con ensanchamiento de la estructura fina de rotación de -

las bandas, por presión de un gas no absorbente, y extrapolación de los valores obtenidos a presión nula de gas problema. Este método lo aplicaron un año más tarde, estos mismos autores, a la medida de las intensidades de algunas bandas del óxido nítrico y etileno. Desde entonces, se empezó a emplear por otros autores y en la actualidad es el comúnmente utilizado.

La necesidad de disponer de un número suficiente de datos de intensidades de bandas, en diversas moléculas, con objeto de poder contrastar la validez de ciertas hipótesis teóricas de trabajo, referentes a los momentos parciales de enlace, junto con las posibilidades potenciales de este método de estudio de la estructura electrónica molecular, han hecho que, en los últimos tres años, adquiriera este campo de la Espectroscopia Infrarroja una extraordinaria importancia. Hoy día, son numerosos los laboratorios de infrarrojo que se dedican a la medida de intensidades - (véase, por ejemplo, (2)).

En vista de las circunstancias expuestas, hemos creído conveniente poner a punto, en nuestra Sección de Espectroscopia Molecular, una técnica experimental adecuada para la realización de medidas de intensidades absolutas de bandas de vibración-rotación en infrarrojo. Dicha técnica experimental la hemos empleado, en primer lugar, para la determinación de las intensidades absolutas de las tres bandas fundamentales del anhídrido sulfuroso. Esta molécula, aún siendo muy sencilla, tiene diferentes sus tres momentos de inercia y a ella podemos aplicar nuestra generalización de la teoría mecánico-cuántica de intensidades para este caso general de moléculas poliatómicas.

La presente Memoria consta de tres partes fundamentales.

En la primera, después de realizar una discusión crítica y un estudio teórico, mucho más general que el publicado por Wilson y Wells, del método de medida de intensidades, se hace una descripción y discusión de la técnica experimental adoptada.

En la segunda parte se expone la realización de las medidas y los resultados obtenidos, para las tres bandas fundamentales del  $\text{SO}_2$ . Por último, en la tercera parte, se hace un tratamiento mecánico-cuántico de las intensidades de las bandas de vibración-rotación, que se aplica, después de realizado el cálculo de las coordenadas normales, a la determinación de los momentos dipolares de enlace y de su variación con las coordenadas internas en la molécula de  $\text{SO}_2$ .



- I - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

## A - ESPECTROS Y ESPECTROGRAFOS INFRARROJOS

### a) Generalidades.

Antes de entrar en la discusión de los métodos experimentales utilizados para la medida de intensidades absolutas de bandas de vibración-rotación en infrarrojo, creemos conveniente, en primer lugar, dar unas breves indicaciones elementales acerca de los espectros y espectrógrafos infrarrojos, que ayudarán a comprender los siguientes capítulos de esta Memoria, en los que trataremos de forma más profunda tanto los fundamentos de la metodología experimental como la teoría mecánico-cuántica de las intensidades de bandas de vibración-rotación. Teniendo en cuenta dicho fin, esta primera parte, además de elemental será muy incompleta, pues nos limitaremos tan sólo a los aspectos más relacionados con las medidas de intensidades absolutas (Un tratamiento bastante completo puede verse, por ej.: en (3) (4) y (5)).

Como es sabido, la energía interna de una molécula está restringida a una serie de niveles discretos o estados estacionarios y una transición de la molécula desde uno de estos estados estacionarios a otro da lugar a la emisión o absorción de radiación. La interpretación de los espectros moleculares lleva consigo, por lo tanto, un conocimiento de di-

chos estados de energía y de las reglas de selección que rigen los tránsitos entre ellos. Sabemos que la energía interna de una molécula se debe al movimiento de los electrones; a las vibraciones mutuas de los núcleos atómicos y a la rotación en conjunto de la molécula. La interacción entre estos tres movimientos es, en la mayoría de los casos, despreciable, por lo que éstas tres clases de energía pueden, en primera aproximación, ser cuantizadas separadamente, dando así lugar a tres tipos de espectros moleculares: electrónicos, de vibración y de rotación. Los estados de energía electrónicos están normalmente unos pocos electrón-voltios (unas 100 Keal/mol) por encima del estado fundamental, por lo que los espectros electrónicos aparecen en la zona visible y ultravioleta del espectro. Por el contrario, los niveles de energía de vibración y de rotación, están situados, respectivamente, a una décimas y a unas centésimas de electrón-voltio, sobre los correspondientes estados fundamentales, con lo que los espectros debidos a cambios de la energía de vibración o rotación de las moléculas caen en la región infrarroja del espectro; los primeros entre 1 y 30 micras y los últimos desde unas 15  $\mu$  hasta la región de microondas (por encima de 500  $\mu$  ).

La radiación infrarroja, de acuerdo con su naturaleza electromagnética, cumple con la conocida relación  $\lambda \bar{\nu} = c$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación en cm,  $\bar{\nu}$  la frecuencia en ciclos por segundo y c la velocidad de la luz en cm/seg. Para describir la posición de una radiación determinada, en el espectro infrarrojo, se utilizan indistinta



mente dos unidades: la micra,  $\mu$ , unidad de longitud de onda ( $1\mu = 10^{-4} \text{ cm} = 10^4 \text{ \AA}$ ) y el  $\text{cm}^{-1}$ , unidad del número de ondas por centímetro\*,  $\nu$ , inverso de la longitud de onda ( $\nu (\text{cm}^{-1}) = 10^4/\lambda\mu$ ).

El uso del número de ondas, llamado también muchas veces frecuencia, es muy general, por ser proporcional a la verdadera frecuencia,  $\tilde{\nu} = c\nu$ , y ser un número mucho más manejable.

#### b) Vibraciones moleculares.

Las moléculas, como es sabido, no son estructuras rígidas, sino más o menos elásticas, de forma que los núcleos de los átomos componentes pueden experimentar pequeños desplazamientos o vibraciones alrededor de su posición de equilibrio. Estos desplazamientos están, naturalmente, equilibrados por los correspondientes cambios en la distribución electrónica. Las vibraciones moleculares se hacen mayores cuando la molécula absorbe energía, por eje., en forma de radiación y puede llegar un momento en que sean tan grandes que la molécula se disocie. El tratamiento riguroso de la absorción de radiación consistiría en relacionar las distancias internucleares con la distribución electrónica. Sin embargo, este problema tropieza con dificultades matemáticas insuperables, por lo que es necesario introducir una simplificación radical: en lugar de

---

(\*). Recientemente, algunos autores emplean para la unidad del número de ondas, el nombre de Kayser, utilizando el símbolo K en lugar de  $\text{cm}^{-1}$ .

la idea de molécula como un armazón nuclear estabilizado por una nube electrónica, hay que utilizar un modelo de molécula formada por los átomos neutros sujetos por fuerzas elásticas.

En el caso de moléculas diatómicas basta una sola fuerza interatómica para describir las propiedades elásticas de la molécula. En las moléculas poliatómicas son necesarias numerosas fuerzas para describir las vibraciones atómicas. Otra diferencia fundamental es que en las moléculas diatómicas el único desplazamiento posible de los átomos da lugar a una fuerza en la misma dirección del desplazamiento y dirigida hacia la posición de equilibrio. En las moléculas poliatómicas pueden producirse desplazamientos atómicos que dan lugar a fuerzas con distinta dirección que dicho desplazamiento. Por ello una molécula poliatómica puede tener un número infinito de vibraciones diferentes. Sin embargo, todas ellas pueden obtenerse mediante la superposición de un número limitado de vibraciones independientes que reciben el nombre de vibraciones normales o fundamentales. Teniendo en cuenta el principio de conservación de los grados de libertad, el número de dichas vibraciones normales de una molécula poliatómica, formada por  $N$  átomos, es como se sabe,  $3N - 6$  ( $3N - 5$  si es lineal y  $3N - 7$  si tiene libre rotación alrededor de algún enlace).

Una vibración normal puede definirse como aquella en la que todos los átomos se mueven en líneas rectas de una manera armónica (esto es la elongación,  $q_1$ , desde la posición de equilibrio viene dada por  $q_1 = q_{10} \sin vt$ ) y todos ellos con la

misma frecuencia y fase\* si bien pueden diferir en la amplitud,  $q_1^0$ . En una vibración normal las fuerzas producidas por los desplazamientos, en cada átomo, tienen precisamente la misma dirección que dichos desplazamientos, señalando hacia la posición de equilibrio. Se admite, además, que las fuerzas interatómicas son armónicas, con lo que en una vibración normal las fuerzas producidas por los desplazamientos de cada átomo es proporcional a su masa y, a la magnitud del desplazamiento. En efecto, para una partícula 1, que realice un movimiento armónico de frecuencia  $\nu$ , el desplazamiento  $q_1$ , viene dada por:

$$q_1 = q_1^0 \text{ seno}(2\pi\nu t + \varphi) \quad [I - 1]$$

siendo  $\varphi$  una constante de fase. De aquí se deduce para la aceleración:

$$\begin{aligned} \ddot{q}_1 = d^2 q_1 / dt^2 &= - 4\pi^2 \nu^2 q_1^0 \text{ seno}(2\pi\nu t + \varphi) \\ &= - 4\pi^2 \nu^2 q_1 \quad [I - 2] \end{aligned}$$

Por lo tanto, la fuerza de restauración,  $F_1$ , bajo cuya acción tiene lugar el movimiento armónico será:

$$F_1 = m_1 \ddot{q}_1 = - 4\pi^2 \nu^2 m_1 q_1 \quad [I - 3]$$

Las ecuaciones [1, 2, 3] valen también para las componentes del movimiento armónico en cualquier dirección.

---

(\*) En las vibraciones normales degeneradas no es necesario que los átomos se muevan en línea recta ni que sus grados de libertad vibren con la misma fase. Como el  $\text{SO}_2$  no tiene vibraciones degeneradas, prescindiremos casi por completo de ellas en lo que sigue.

la relación [3] se ha obtenido suponiendo fijos todos los átomos excepto el  $i$ ; cuando a la vez los demás átomos son desplazados de sus posiciones de equilibrio, la fuerza restauradora,  $F_i$ , que actúa sobre el átomo  $i$ , sufre una pequeña variación. Para pequeños desplazamientos puede suponerse que las fuerzas son funciones lineales homogéneas de los desplazamientos (Esta propiedad está, en realidad, incluida en la de armonicidad).

En las moléculas reales las fuerzas no son estrictamente armónicas. De hecho, en la dependencia de las fuerzas de los desplazamientos pueden aparecer términos cuadráticos e incluso superiores. Sin embargo, para pequeños desplazamientos, los términos proporcionales a la primera potencia de los desplazamientos se hacen mucho más importantes que los términos proporcionales a las potencias superiores. En general, la relación de los términos cuadráticos a los lineales es del mismo orden de magnitud que la relación de los desplazamientos de los átomos a las distancias interatómicas.

Llamando,  $q_1, q_2, q_3$  a los desplazamientos del primer átomo en la dirección  $x, y, z$ , respectivamente;  $q_4, q_5, q_6$  a los del segundo átomo, etc, podemos expresar, pues, las fuerzas como:

$$- F_1 = a_{11}^q q_1 + a_{12}^q q_2 + a_{13}^q q_3 + \dots + a_{13N}^q q_{3N}$$
$$- F_2 = a_{21}^q q_1 + a_{22}^q q_2 + a_{23}^q q_3 + \dots + a_{23N}^q q_{3N} \quad [I - 4]$$
$$\dots$$
$$- F_{3N} = a_{3N1}^q q_1 + a_{3N2}^q q_2 + a_{3N3}^q q_3 + \dots + a_{3N3N}^q q_{3N}$$

donde  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$  son los componentes en los ejes  $x, y, z$ , respectivamente, de la fuerza que actúa sobre el átomo 1, etc;  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ , ....  $a_{3N3N}$  son coeficientes constantes, caracterís

ticas de la molécula considerada y que reciben el nombre de constantes de fuerza. Puede demostrarse fácilmente (6) que:

$$a_{ik} = a_{ki} \quad [I - 5]$$

La interpretación de la ecuación [I-4] es que, en general, cualquier desplazamiento,  $q_k$ , de un cierto átomo en la dirección  $x$ ,  $y$  ó  $z$ , producirá una fuerza  $F_i$ , de magnitud  $F_i = a_{ik} q_k$ , que puede actuar sobre otro átomo en distinta dirección. Esta es la hipótesis mas general que puede hacerse con fuerzas armónicas y, que es necesaria, teniendo en cuenta el modo complicado de interacción de los átomos en una molécula.

Para determinar las vibraciones normales de una molécula tendremos que ver si la condición [3] para un movimiento armónico simple, puede cumplirse simultáneamente para todos los átomos con la misma frecuencia. Esto es, tendremos que aplicar la ecuación [3] a todas las fuerzas de [I-4] :

$$\begin{aligned} 4\pi^2\nu^2 m_1 q_1 &= a_{11} q_1 + a_{12} q_2 + \dots + a_{13N} q_{3N} \\ 4\pi^2\nu^2 m_2 q_2 &= a_{21} q_1 + a_{22} q_2 + \dots + a_{23N} q_{3N} \\ &\dots \dots \dots \\ 4\pi^2\nu^2 m_{3N} q_{3N} &= a_{3N1} q_1 + a_{3N2} q_2 + \dots + a_{3N3N} q_{3N} \end{aligned} \quad [I - 6]$$

donde  $m_1 = m_2 = m_3$  es la masa del primer átomo,  $m_4 = m_5 = m_6$  la masa del segundo, etc, las ecuaciones [I-6] a las que tienen que satisfacer los desplazamientos  $q_1, q_2 \dots q_{3N}$ , en cualquier momento, sirven también para las amplitudes  $q_1^0, q_2^0 \dots q_{3N}^0$ . El sistema de ecuaciones lineales y homogéneas [I-6] no puede resolverse para valores arbitrarios de los

coeficientes, sino sólo, como se demuestra en la teoría de ecuaciones, cuando sea cero el determinante de dichos coeficientes. Como las constantes de fuerza,  $a_{ik}$ , tienen valores fijos, para una molécula determinada, la única manera de cumplir esta condición es por elección de frecuencias, adecuadas. Así para ciertas frecuencias, definidas por la condición:

$$\lambda = 4\pi^2\nu^2$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} - m_1\lambda & a_{21} & a_{31} & \dots & a_{3N1} \\ a_{21} & a_{22} - m_2\lambda & a_{32} & \dots & a_{3N2} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - m_3\lambda & \dots & a_{3N3} \\ a_{3N1} & a_{3N2} & a_{3N3} & \dots & a_{3N3N} - m_{3N}\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad [I - 7]$$

es posible que todos los átomos ejecuten simultáneamente un movimiento armónico simple. Esto es, la molécula ejecutará una vibración normal. La ecuación 7 de grado  $3N$  recibe el nombre de ecuación secular del problema y por su solución pueden determinarse la frecuencia de las vibraciones normales.

La forma de cada una de las vibraciones normales pueden ahora obtenerse substituyendo el correspondiente valor de  $\lambda$  en la serie de ecuación 6 y resolviéndolas para  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$ . Como estas ecuaciones son homogéneas sólo pueden determinarse las relaciones de las  $q_i$ . Esto significa que si se ha encontrado una vibración normal, todas sus amplitudes pueden multiplicarse por un mismo número y seguirá siendo una vibración normal. Es decir, que los valores absolutos de las amplitudes no son características de la vibración normal, sino sólo las relaciones entre las respectivas componentes de las amplitudes para los distintos átomos,

que es lo que se suele llamar forma de la vibración.

Un examen de la ecuación secular [I-7], teniendo en cuenta [I-5] muestra que tiene, en general, seis raíces iguales a cero (5 en el caso de moléculas lineales), que comprenden a las vibraciones normales no geminas, que son simplemente las tres translaciones sobre cada uno de los tres ejes de coordenadas y las tres rotaciones alrededor de tres ejes perpendiculares (2 para moléculas lineales). Puede demostrarse (7) que las restantes  $3N-6$  ( $6\ 3N-5$ ) raíces son reales y diferentes de cero, con lo que resultan  $3N-6$  ( $6\ 3N-5$ ) vibraciones normales geminas, de acuerdo con el principio de conservación de los grados de libertad.

A veces, en la resolución de la ecuación secular [I-7] aparecen raíces dobles ó triples, Esto significa que dos o tres vibraciones normales tienen idéntica frecuencia, si bien son diferentes (son siempre isotrópicas en dos otras direcciones). Estas vibraciones normales se llaman degeneradas (doble o triplemente degeneradas).

El movimiento general más complicado de una molécula poliatómica puede obtenerse por superposición de todas las vibraciones normales con amplitud y fases diferentes. En realidad una molécula puede ejecutar simultáneamente diversas vibraciones normales sin que éstas se perturben entre sí.

## c) Espectros de vibración-rotación

Si el momento dipolar de una molécula cambia durante una vibración molecular, se producirá un campo eléctrico que variará periódicamente y tendrá lugar una emisión o absorción de radiación con la frecuencia de la vibración. Incluso las moléculas que no poseen momento dipolar en su posición de equilibrio, pueden absorber o emitir si los desplazamientos atómicos, en una vibración, producen un momento dipolar.

Quando las vibraciones de una molécula sean puramente armónicas y el momento dipolar sea estrictamente una función lineal de los desplazamientos atómicos, las oscilaciones eléctricas tendrán lugar en forma de función simple sinusoidal del tiempo. Entonces, no sólo las vibraciones normales, sino también los cambios del momento dipolar por ellas producidas serán independientes entre sí. El resultado de esto es que aparecerán en el espectro las frecuencias de las vibraciones normales, que den lugar a una variación en el momento dipolar. Esta variación puede determinarse para cada una de las vibraciones normales por separado, sin tener que considerar las demás. Por el contrario, si la vibración no es armónica (anarmonicidad mecánica) o si el momento dipolar no es una función lineal de los desplazamientos (Anarmonicidad eléctrica), la distribución eléctrica dentro de la molécula será una función complicada del tiempo y aparecerán en el espectro los sobretonos (Armónicos) de las frecuencias fundamentales. Además pueden aparecer



en el espectro los llamados tonos de combinación, que son sumas o diferencias de dos o más frecuencias fundamentales o sobretonos. Esto ocurre porque, cuando hay anarmonicidad eléctrica o mecánica, el cambio en el momento dipolar producido por una vibración normal, así como las fuerzas que actúan durante dicha vibración, son influenciados por los desplazamientos pertenecientes a otras vibraciones normales. En general, las intensidades de los sobretonos y tonos de combinación son mucho menores que los de las bandas fundamentales.

Toda la discusión anterior es completamente clásica. La mecánica Cuántica no introduce modificaciones fundamentales; aparecen entonces los niveles discretos de la energía de vibración, que, naturalmente, no pueden encontrarse por los métodos de la Mecánica Clásica.

El tratamiento mecano-cuántico, como es sabido, consiste en la solución de la ecuación de ondas:

$$H\psi = E\psi \quad [I - 8]$$

en la que E es la energía de los niveles discretos correspondientes a ciertos estados,  $\psi$ , de vibración. H es el operador de Hamilton, de obtención inmediata cuando se conocen la energía cinética, T, y la potencial, V, debida a las vibraciones del sistema. La ecuación [I-8] se simplifica mucho cuando estas energías pueden expresarse en la forma:

$$2T = \sum_{i=1}^{3N-6} \dot{q}_i^2 \quad ; \quad 2V = \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i q_i^2 \quad [I - 9]$$

para lo cual es necesario admitir que las vibraciones son armónicas (lo que equivale a suponer que en la expresión de

la energía potencial sólo aparecen términos de segundo grado en los desplazamientos) y reemplazar las coordenadas de desplazamiento  $q_1, q_2, q_3 \dots q_{3N}$  mediante una substitución lineal ortogonal por las llamadas coordenadas normales,  $Q_i$ , que hacen desaparecer productos cruzados de  $V$  sin introducirlos en  $T$ . Con dichas coordenadas normales la ecuación [8] toma la forma:

$$\sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\delta^2 \psi}{\delta Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left[ E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 \right] \psi = 0 \quad [I - 10]$$

En esta ecuación pueden separarse las variables haciendo

$$\psi(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \psi(Q_i) \quad [I - 11]$$

y puesto que éstas son independientes, la ecuación puede resolverse en una suma de  $3N-6$  ecuaciones del tipo:

$$\frac{\delta^2 \psi(Q_i)}{\delta Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left( E_i - \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \psi(Q_i) = 0 \quad [I - 12]$$

La ecuación [I-12] es la ecuación de ondas de un oscilador armónico simple, de energía potencial  $1/2 \lambda_i Q_i^2$  (Fuerza de restauración  $F_i = -\lambda_i Q_i$ ) y masa unidad, cuya coordenada de desplazamiento es la coordenada normal  $Q_i$ ; su frecuencia,  $\nu_i$ , viene dada por:

$$4\pi^2 \nu_i^2 = \lambda_i \quad [I - 13]$$

expresión análoga a la clásica. Así en Mecánica Cuántica, lo mismo que en Mecánica Clásica, el movimiento de vibración de una molécula puede ser considerado, en primera aproximación, como una superposición de  $3N-6$  movimientos armónicos simples,

vibraciones normales, en las  $3N-6$  coordenadas normales.

Los valores propios de la ecuación [I - 12], esto es, los valores de la energía de cada una de las vibraciones normales, vienen dadas por:

$$E_1 = h \nu_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right); v_1 = 0, 1, 2, 1... [I - 14]$$

siendo  $\nu_1$  la frecuencia clásica de oscilación de la vibración normal  $i$ ,  $v_1$  el número cuántico de vibración. Las reglas de selección que estudiaremos al hacer el tratamiento teórico de las intensidades, indican que solamente un cuanto de energía de vibración,  $h \nu_1$ , puede ser absorbido en cada momento, lo que significa que en el espectro de vibración aparecerán, en general,  $3N-6$  frecuencias o bandas de absorción fundamentales. Por lo tanto, si se resuelve el problema clásico, esto es, se determinan las vibraciones normales a partir de la ecuación secular [I - 7], tendremos inmediatamente los valores teóricos cuánticos de la energía y resuelto el problema de la interpretación del espectro de vibración.

Hasta aquí no hemos considerado para nada la rotación de las moléculas; cuando ésta se tiene en cuenta aparece la estructura fina de rotación característica de las bandas de vibración, y acerca de la cual vamos a dar sólo unas breves indicaciones. (Un tratamiento más completo puede verse en (3)).

La rotación de una molécula no sólo afecta a la dirección del momento dipolar, sino también a la dirección del cambio de dicho momento, que tiene lugar durante una vibración. El resultado es que, en el espectro, aparece, en general, además de la frecuencia de vibración,  $\nu_1$ , la suma y diferencia

de ésta con las frecuencias de rotación,  $\nu_v \pm \nu_r$ . Como es mucho menor que  $\nu_v$  este da lugar solamente a un ensanchamiento de la banda de vibración.

La energía de rotación está también cuantizada. Los valores de dicha energía pueden obtenerse por resolución de la ecuación de ondas, en la que pueden separarse la rotación y la vibración, suponiendo despreciable la interacción entre ambas. Así se obtiene, para el caso más sencillo de moléculas rígidas lineales e con simetría esférica:

$$E_r = hcB \quad J(J+1) \quad ; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad [I - 15]$$

siendo  $h$ , la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz, y  $I$  el momento de inercia de la molécula y  $J$  el número cuántico de rotación. En el caso de moléculas con simetría de rotación, hay dos momentos de inercia distintos y en la expresión de la energía de rotación aparecen dos números cuánticos, por lo que la cosa se complica. Para las moléculas asimétricas, con tres momentos de inercia distintos entre sí (por ejemplo el  $SO_2$ ), la discusión de la rotación es un problema matemático muy complicado y no puede darse una exposición general para la energía de rotación. Las moléculas pueden pasar de un nivel de rotación a otro superior por absorción de radiación con lo que dará lugar a líneas de absorción en el espectro (espectro de rotación pura). Si al mismo tiempo tiene lugar una variación en la energía de vibración se obtiene el llamado espectro de vibración-rotación. Este espectro consistirá, por lo tanto en general, de bandas, formadas por una rama central (rama Q), que corresponde a transitos en la energía de vibración sin cambiar la de rotación, y por dos ramas la-

terales (ramas P y R), que corresponden a tránsitos simultá-  
neos en la energía de vibración y en la de rotación. Las ban-  
das de vibración-rotación de moléculas poliatómicas son, en  
general, complicadas y su forma depende mucho del tipo de mo-  
lécula (lineal, con simetría esférica, de rotación, etc.) y  
además de la naturaleza de la vibración normal que origina  
la banda. Cuando estas bandas de vibración-rotación se estu-  
dian con un espectrógrafo de suficiente poder de resolución  
(por ejemplo, con espectrógrafo de red), la rama P se resuel-  
ve en una serie de líneas que se extienden, cada vez con me-  
nor intensidad, hacia la zona de frecuencias decrecientes y  
la rama R en otra serie de líneas, de intensidad decreciente,  
que se extienden hacia la zona de mayores frecuencias. Con  
los espectrógrafos de prisma se obtienen, en general, los  
contornos sin resolver de las bandas de vibración-rotación  
y sólo en el caso de moléculas sencillas y con momentos de  
inercia muy pequeños (por ej.:  $\text{HCl}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  etc) pue-  
den éstas resolverse en una variedad de líneas de rotación.

d) Características generales de los espectrógrafos de infrarrojo.

En este apartado sólo intentaremos exponer de forma muy leve algunas de las características generales de los espectrógrafos más modernos de infrarrojo, que tienen interés para poder comprender después el estudio teórico de los procesos que tienen lugar en la medida de intensidades de las bandas de absorción. (Una exposición más completa de algunas de estas cuestiones puede verse, por ejemplo, en (8) (9) (10) (11).)

La función del espectrógrafo es suministrar el espectro de absorción de una muestra, lo que se realiza por irradiación de ésta con luz infrarroja de sucesivas frecuencias y medida simultánea de la intensidad de radiación transmitida. El espectrógrafo consta, en general de: 1) Fuente de emisión de radiación infrarroja continua; 2) Sistema dispersivo, que separa esta radiación, según su longitud de onda, y proporciona estrechas zonas o longitudes de onda exactamente conocidas; 3) Detector y amplificador, que miden con precisión la intensidad de radiación de cada una de estas estrechas zonas.

El problema más grave de los espectrógrafos de infrarrojo es la detección de la radiación, que sólo puede hacerse, en general, midiendo el efecto calorífico producido por la misma al ser absorbida. Por lo tanto, los detectores de infrarrojo son máquinas térmicas, que convierten la energía calorífica en otros tipos de energía y, por consiguiente, de muy ba-

jo rendimiento. La energía umbral que son capaces de detectar es del orden de  $10^5 - 10^6$  veces mayor que la que puede detectarse por medio de fotomultiplicadores o por métodos fotográficos. Esto, unido a las bajas intensidades de radiación, emitidas por las fuentes de infrarrojo, hace que en el diseño de los espectrógrafos de infrarrojo sea esencial el conseguir la máxima transmisión posible (grandes aperturas ópticas).

Otra particularidad de los espectrógrafos de infrarrojo es la amplia zona espectral en la que han de utilizarse. Ello, junto con la falta de materiales adecuados transparentes, hace necesario que el sistema óptico esté formado por espejos y que se precise, para conseguir la máxima eficacia, el empleo de varias prismas de diferentes sustancias.

A continuación, vamos a exponer por separado y de forma breve, algunas de las propiedades fundamentales de las principales partes del espectrógrafo.

1).- Fuentes de infrarrojo.- Como ya hemos dicho, las fuentes de infrarrojo han de emitir un espectro continuo de frecuencias. Por otra parte interesa que la intensidad de radiación emitida sea máxima y lo más constante posible. Estas características las reúne el cuerpo negro, que, como es sabido, emite con espectro continuo, con mayor intensidad que cualquier otro cuerpo a igualdad de temperatura, y cuyo poder de emisión queda perfectamente determinado por la temperatura de operación.

Las fuentes de emisión en infrarrojo son todas radiadoras térmicas, cuyas características de emisión se aproximan a las del cuerpo negro. Los dos tipos más corrientemente usa

dos son el filamento de Nernst, formado por una mezcla de varios óxidos, principalmente de circonio, torio y cerio (12), y el globar, un pequeño cilindro de carburo de silicio (13). El filamento de Nernst tiene una temperatura de operación de 1600 - 1700 °C) más elevada que el globar (1200 °C), por lo que, para pequeñas longitudes de onda, emite mayor energía. Por otra parte, el filamento de Nernst es más delicado, más susceptible a los cambios de temperatura, por lo que su emisión es menos constante, y requiere un cuidadoso montaje con un buen sistema compensador de voltaje, a causa del elevado coeficiente negativo de temperatura de su resistencia eléctrica. Otras fuentes de infrarrojo, menos utilizadas, pueden verse en (10).

Un aumento en la temperatura de operación de las fuentes de infrarrojo no es conveniente, porque, si bien aumenta la intensidad de emisión a todas las longitudes de onda, lo hace en mucha mayor proporción para las longitudes de ondas pequeñas (luz casi visible), lo que es un serio inconveniente, por ser el origen del error, llamado de luz falsa, de muchos modelos de espectrógrafos.

2). — Sistema de dispersión.— El tipo de detectores de radiación infrarroja hace necesario que el sistema dispersivo sea monocromador. En él se seleccionan estrechos haces de radiación, que se hacen incidir sucesivamente sobre el detector.

Existen diversos tipos de espectrógrafos para la región de infrarrojo; sin embargo, las diferencias entre ellos no son fundamentales. Como ejemplo, en la figura 1, damos el esquema del sistema óptico del espectrógrafo Parkin-Elmer,



Modelo 112, de rayo simple y doble paso. F es la fuente de radiación infrarroja, cuya imagen se enfoca en la rendija de entrada,  $S_1$ , mediante el espejo plano  $M_1$  y el espejo esférico  $M_2$ . El fino haz de radiación, que pasa por la rendija  $S_1$ , es colimado por el espejo parabólico fuera del eje,  $M_3$ , que envía un haz de rayos paralelos sobre el prisma, P, que después de sufrir una refracción doble, por reflexión en el espejo  $M_4$  (montaje de Littrow), vuelven de nuevo a  $M_3$ . Después de una primera reflexión en  $M_5$ , la imagen de la rendija de entrada queda enfocada entre los dos espejos, perpendiculares entre sí,  $M_6$ , que devuelven el haz de radiación, ligeramente desplazado a  $M_5$ . En este intervalo la luz es interrumpida momentáneamente con una frecuencia de 13 ciclos/segundo por el interruptor I. El espejo  $M_5$  envía de nuevo la radiación al conjunto espejo parabólico, prisma, espejo de Littrow, en donde sufre una nueva refracción doble. Después de este segundo paso, el haz de radiación vuelve al espejo parabólico  $M_3$ , que forma, mediante reflexión en  $M_7$ , un espectro de imágenes de la rendija de entrada sobre el plano de la rendija de salida,  $S_2$ . Por ésta pasa un fino haz de radiación modulada, cuya longitud de onda es función de la orientación del espejo de Littrow; pero al mismo tiempo pasa otro haz de radiación sin modular y de mayor longitud de onda, que alcanza la rendija de salida después de efectuar un sólo paso por el sistema espejo parabólico-prisma-espejo de Littrow. El haz seleccionado por la rendija de salida, después de reflejarse en  $M_8$ , se enfoca, mediante el espejo elíptico  $M_9$  sobre el detector (termopar), que produce una señal alterna proporcional a la radiación modulada incidente. El espejo  $M_7$  va unido al prisma y lleva un com

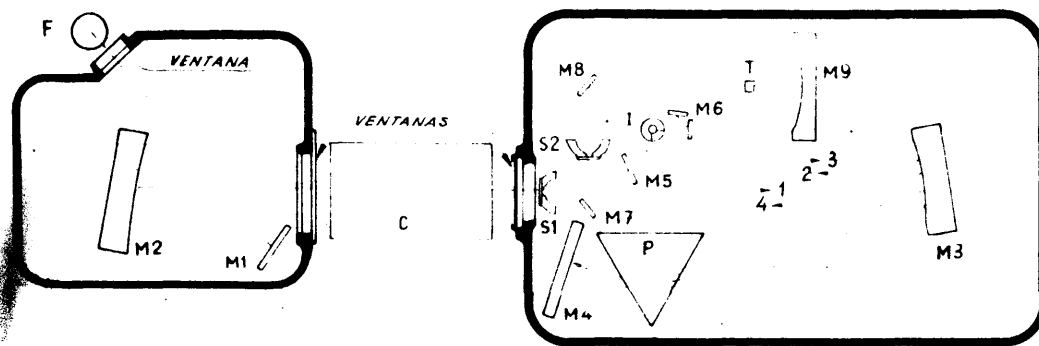


FIGURA 1. ESQUEMA OPTICO DEL ESPECTOGRAFO PERKIN-ELMER MODELO 112, DE RAYO SIMPLE Y DOBLE PASO.

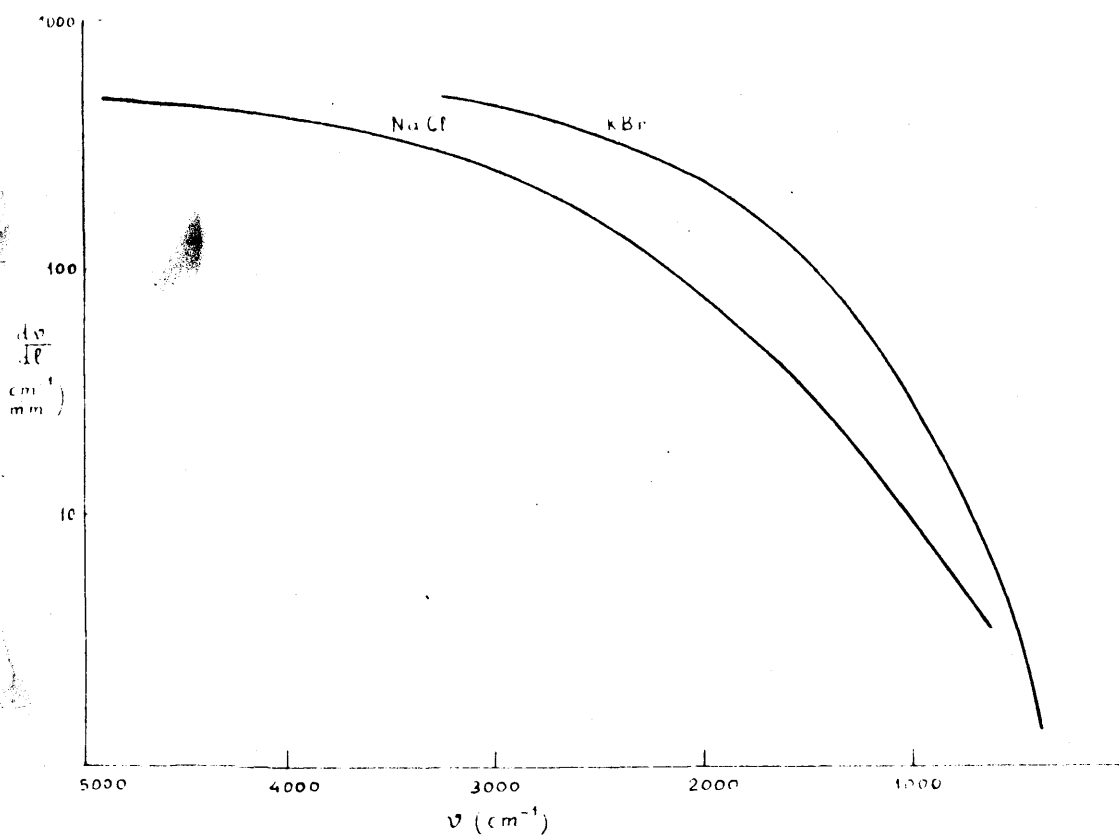


FIGURA 2. DISPERSION LINEAL NECESARIA PARA EL ESPECTOGRAFO PERKIN-ELMER MODELO 112.

pensador bimetalico de temperatura. Si esta varia, el cambio en el índice de refracción del prisma producirá una variación en la longitud de onda del fino haz seleccionado por la rendija de salida, que se compensa por ligera rotación del espejo  $M_7$ , producida por el bimetálico. Además, este modelo de espectrógrafo, lleva un sistema de calefacción y regulación automático de temperatura.

Para obtener el espectro se hace girar lentamente el espejo de Littrow,  $M_4$ , permaneciendo el prisma fijo, con lo cual en la rendija de salida,  $S_2$ , inciden y son seleccionados finos haces de radiación infrarroja con una progresiva variación en su longitud de onda. Las dos partes del espectrógrafo, sistema de fuente y sistema de dispersión o monocromador, van cubiertas hermeticamente por dos cajas de hierro fundido, indicadas con trazo grueso en la figura, provistas de ventanas transparentes, a fin de mantener seca la atmósfera interior. La sustancia problema, contenida en la célula,  $C$ , se coloca en el espacio entre ambas cubiertas.

La dispersión de un espectrógrafo es una medida de la forma en que se distribuye la radiación en el espacio según su frecuencia. La dispersión angular  $d\theta/d\nu$  mide el ángulo,  $d\theta$ , que forman entre sí dos radiaciones de frecuencia  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ , al emerger del sistema dispersivo; es función de la frecuencia de la radiación y característica del sistema dispersivo. La dispersión lineal,  $dl/d\nu$ , mide la distancia,  $dl$ , a que quedan separadas en la superficie focal dos puntos equivalentes de las imágenes de la rendija de entrada, formadas por radiaciones de frecuencia  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ .

En el montaje óptico, indicado en la figura 1, el espejo parabólico hace a la vez de sistema colimador y telescópico y el prisma se usa, prácticamente en la posición de mínima desviación, por lo que la imagen geométrica de la rendija de entrada tiene igual tamaño que ésta. Por otra parte las dos rendijas tienen la misma anchura mecánica, con el fin de conseguir la máxima eficacia. Estas condiciones son comunes a la mayoría de los espectrógrafos de infrarrojo.

Por la rendija de salida pasa un fino haz de radiación, de frecuencias comprendidas entre  $\nu$  y  $\nu + \Delta\nu$ , que son las que forman las imágenes de la rendija de entrada justamente al lado de los bordes de dicha rendija de salida. Si llamamos  $2a$ , a la anchura de estas imágenes, igual a la de las rendijas, los centros de estas dos imágenes están separados por una distancia  $\Delta l$  que será igual a  $4a$ . Supuesta la dispersión constante, en este pequeño intervalo de frecuencias,  $\Delta\nu$  vendrá dado por:

$$\Delta\nu = \frac{d\nu}{dl} \Delta l = \frac{4a}{\frac{dl}{d\nu}} \quad [I - 16]$$

A la mitad de este intervalo de frecuencias,  $\Delta\nu$ , que pasa por la rendija de salida, se le llama anchura de rendija espectral. Esta rendija espectral mide también el poder de resolución del espectrógrafo, que puede definirse como la separación espectral de las bandas de igual intensidad y esencialmente monocromáticas (dos líneas de absorción), que pueden justamente ser resueltas. En la figura 2, damos, como ejemplo, los valores inversos de la dispersión lineal,  $1/\frac{dl}{d\nu}$  en función de la frecuencia  $\nu$ , para el espectrógrafo Parkin-Elmer, Modelo 112. Para

obtener la rendija espectral basta multiplicar, según [I-16], los valores dados en esta gráfica por la anchura de rendija en milímetros.

Si llamamos  $\nu'$ , a la frecuencia de la imagen, que coincide exactamente con la rendija de salida, es evidente que llega al detector el 100 % de la intensidad correspondiente a dicha frecuencia. La fracción de intensidad, que llega al detector, de las imágenes formadas por frecuencias próximas, a uno y otro lado de  $\nu'$ , va disminuyendo, hasta anularse para aquellas frecuencias, que producen las imágenes justamente fuera de los bordes de la rendija de salida. Si representamos dicha fracción de intensidad en función de  $\nu$ , es claro, que se obtiene una gráfica triangular con vértice para la frecuencia  $\nu'$  y de base  $\Delta\nu$  (14). A esta función se le da el nombre de función de rendija. El intervalo espectral central, de anchura  $\frac{\Delta\nu}{2}$ , comprende todas las radiaciones, que pasan por la rendija de salida, con intensidad mayor del 50 %. A este intervalo, que coincide con el valor de la anchura de rendija espectral, se le llama anchura espectral de intensidad media o anchura de semionda.

Hasta aquí hemos supuesto que las imágenes se forman según la óptica geométrica, esto es, sin tener en cuenta la difracción de la luz. En infrarrojo se cumple esto con bastante aproximación, pues, debido a la necesidad de transmitir la máxima energía, se utilizan aperturas de rendija muy grandes, varias veces mayores que la anchura de semionda de la figura de difracción, que formaría una rendija infinitamente estrecha, (que define el poder de resolución teórico del espectró

grafo). No obstante la difracción supone un término correctivo, que hace que la función de rendija no sea triangular, sino que esté suavizada, tomando una forma parecida a la de una curva de Gauss. Por otra parte, esta causa hace que la rendija espectral sea ligeramente mayor del valor dado por [1-16].

La energía que llega por unidad de superficie al plano focal, a igualdad de otras condiciones, es proporcional a la anchura de la rendija de entrada e inversamente proporcional a la dispersión lineal. Por lo tanto, la energía que pasa por la rendija de salida e incide sobre el detector será proporcional al cuadrado de la anchura de rendija (supuestas iguales las dos rendijas), e inversamente proporcional a la dispersión lineal. Por consiguiente, con una dispersión lineal doble se puede utilizar también doble anchura de rendija, con lo que, mientras que permanece constante el poder de resolución se duplica la energía transmitida.

3) Detector y amplificador.— Los detectores de infrarrojo son, como ya hemos dicho, de tipo térmico (Radiómetros). La variación de la resistencia eléctrica con la temperatura y el efecto termoelectrónico son las propiedades físicas que han resultado más eficaces para medir las ligeras variaciones de temperatura (del orden de  $10^{-6}$  °C), causadas en el detector por la radiación, y han dado lugar, respectivamente, a los bolómetros y termopares, que son los dos tipos de detectores más usados en infrarrojo. Una descripción de los diversos tipos de detectores puede verse en (10) (15) (16) y (17).

Los detectores de tipo radiométrico son excelentes en cuanto a las proporcionalidades de respuesta, respecto a la energía recibida y, por otra parte, responden por igual a todas las

frecuencias características, ambas de gran importancia, y que no presentan otros tipos de detectores. Tienen, sin embargo, el grave inconveniente de su baja sensibilidad, y que suele ser de unos diez microvóltios por microwatios.

Inherente al detector existe un nivel de ruido de voltaje, fluctuación de potencial que produce de por sí (ruido Johnson) con independencia de la radiación que le llega directa o indirectamente. Este nivel de ruido enmascara las respuestas débiles, (pequeñas intensidades de energía), por lo que un mejor criterio de la eficacia de un detector es la llamada sensibilidad absoluta, que es la sensibilidad dividida por el nivel de ruido de voltaje y es inversa del umbral mínimo de energía detectable.

En los detectores térmicos es necesario el poder diferenciar los cambios en las señales causadas por ligerísimas variaciones de la temperatura ambiente de las originadas por la radiación. Esto se consigue, como hemos visto en el esquema óptico, interrumpiendo el haz de radiación a una determinada frecuencia (de unos 13 ciclos por segundo), de forma que se produce en el detector una señal modulada con dicha frecuencia, que, puede separarse de las señales erráticas debidas a causas extrañas. Para que este procedimiento de interrupción sea realizable se requiere que el detector tenga un tiempo de respuesta muy breve (tiempo requerido para que se alcance el 67% de la respuesta de equilibrio).

La débil señal, modulada a baja frecuencia, producida por el detector es amplificada por un sistema de amplificación sintonizado a dicha frecuencia y de bajo nivel de ruido, lo que requiere técnicas especiales, hoy día bien establecidas. En

en este tipo de amplificación es de suma importancia la primera etapa de amplificación, preamplificador, que suele hacer se mediante un transformador, cuyo diseño y blindaje requiere especial atención. Después del preamplificador hay varias etapas de amplificación, sintonizadas a la frecuencia de operación. La señal amplificada es rectificada, de forma síncrona con la frecuencia de interrupción, y por último filtrada para eliminar las señales extrañas de distinta frecuencia.

En el transformador del preamplificador se elimina el fondo continuo de la señal del detector, debida fundamentalmente a la luz falsa. Por otra parte, los filtros determinan la anchura de paso de banda del sistema amplificador (intervalo de frecuencias amplificado) y por tanto el nivel de ruído de la medida, ya que al ser el ruido errático, puede considerarse que sólo se amplifica una parte del mismo, proporcional a la raíz cuadrada del paso de banda (18). Para disminuir el ruido basta, pues, reducir el paso de banda; pero entonces se disminuye a la vez la velocidad de respuesta del amplificador, que es aproximadamente proporcional al paso de banda. En general, los amplificadores se construyen de forma que se pueda variar la anchura del paso de banda, para obtener el mejor compromiso entre nivel de ruido y velocidad de respuesta. En los modernos amplificadores se consigue que el nivel de ruido del sistema venga determinado por el ruido Johnson del detector; es decir, que las señales de éste no queden oscurecidas al ser amplificadas. Por otra parte, la linealidad y constancia de amplificación suelen ser muy buenas (mejores del 1 %).

La señal que sale del sistema de amplificación, ampli



ficada unas  $10^6$  veces y rectificada, se lleva a un registro gráfico de corriente continua, cuya velocidad de respuesta, en los modelos actuales, es suficientemente rápida para poder seguir, en todo momento, la señal que les llega del amplificador, aun cuando se utilice éste con la máxima velocidad de respuesta.

En los espectrógrafos de rayo simple, como el esquematizado en la figura 1, la radiación procedente de la fuente con y sin muestra en su camino ( $I_0$  e  $I$ , respectivamente) se miden por separado, para obtener su relación en función de las frecuencias (espectro). Esta operación es un tanto laboriosa y para evitarla se han desarrollado los llamados espectrofotómetros, que proporcionan, de forma automática la relación  $I/I_0$ , (19) y (20).

Para conseguir una mayor eficacia en la resolución de un problema determinado, se diseñan los espectrógrafos de forma que puedan mejorarse algunas de sus características a costa de otras, dentro de ciertos límites, mediante la modificación de ciertas variables de operación. Las características principales son:

Resolución, define el grado con que pueden separarse en el espectro dos bandas finas de absorción. Depende, fundamentalmente como ya vimos, de la rendija espectral utilizada (función de la anchura mecánica de rendija), pero también de la velocidad de respuesta del sistema detector-amplificador y de la velocidad de registro del espectro.

Relación señal a ruido.— Es la relación entre la señal producida por el detector-amplificador, debida a la energía incidente, y el ruido o incertidumbre en la medida de dicha señal. De esta relación depende la precisión con que pueden medirse las

intensidades de las bandas del espectro, en los trabajos cuantitativos.

Velocidad de registro.- Es simplemente el tiempo requerido para obtener un espectro.

Estas tres características no son independientes, sino, que, con un espectrógrafo dado, la mejora de una de ellas lleva la consiguiente pérdida en una o las dos restantes. Así, por ejemplo, la resolución puede mejorarse reduciendo la apertura mecánica de rendija, pero esto lleva consigo una reducción en la energía transmitida al detector, y de aquí una disminución en la relación señal a ruido. Por otra parte, como vimos, el ruido puede disminuirse reduciendo la anchura de paso de banda del amplificador; pero ello reduce la velocidad de respuesta de éste y para que pueda seguir las señales del detector y no perder resolución, es necesario emplear una velocidad de registro más lenta.

#### e) Espectrógrafo Perkin-Elmer, Modelo 112.

El espectrógrafo que hemos utilizado para la determinación de las intensidades es de simple rayo y doble paso, Modelo 112 de la casa Perkin-Elmer.

La fuente de radiación es un globar, que se mantiene a 1100 °C, mediante suministro de energía eléctrica regulada a 200 wattios.

El sistema óptico, descrito anteriormente, está esquematizado en la figura 1. Se han utilizado prismas de  $\text{CaNa}$  y  $\text{Br K}$ . La dispersión lineal que con ellos se obtiene la dimos en

la figura 2.

El detector es un termopar, que puede detectar una energía mínima del orden de  $1 \cdot 10^{-9}$  watios (Las energías transmitidas, para rendijas normales, son del orden de  $10^{-7}$  watios). El tiempo de respuesta es muy breve: origina una señal del 75% de la de equilibrio, cuando la radiación es interrumpida a 13 ciclos por segundo. Esta característica permite utilizarlo para producir señales moduladas a 13 c/s, que son amplificadas por el sistema normal, anteriormente indicado. El registro gráfico es de la casa Leeds & Northrup, tiene una velocidad de respuesta muy buena (de 2 segundos para toda la escala).

Este modelo de espectrógrafos está dotado de un densitómetro, que permite efectuar lecturas directas de la señal generada en el detector, compensándola mediante una señal conocida, procedente de una batería patrón.

El densitómetro permite lecturas más exactas que las obtenidas por registro gráfico; pero hay que obtener el espectro punto por punto.

Este espectrógrafo dispone de cuatro variables de operación:

- 1) Anchura de rendija, variable de 0 a 2 mm, y que puede determinarse con una precisión de una micra.
- 2) Velocidad de respuesta del amplificador. Se dispone de cuatro velocidades, numeradas del 1 al 4, siendo la primera unas 16 veces mayor que la cuarta correspondiendo a un nivel de ruido de  $8 \cdot 10^{-9}$  y  $2 \cdot 10^{-9}$  voltios, respectivamente.
- 3) Velocidad de registro.- El espectro puede obtenerse con tres velocidades diferentes, que están en la relación 1: 2: 4.
- 4) Amplificación.- El factor de amplificación puede ser va-

riado en un amplio intervalo, de forma que cualquier señal del detector pueda registrarse utilizando la anchura máxima del papel del registro. El factor de amplificación no modifica la relación señal a ruido ni la resolución.

El control de frecuencia del espectógrafo se ha calibrado por comparación con las frecuencias de las líneas de rotación de las bandas de las siguientes sustancias:  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  atmosféricos, que están muy bien determinadas y pueden considerarse como patrones para los espectrógrafos de prisma.

## B - FUNDAMENTOS DE LOS METODOS DE MEDIDAS DE INTENSIDADES ABSOLUTAS

### a) Primeros métodos de medida

Como hemos dicho anteriormente, el estudio de las intensidades absolutas de las bandas de vibración-rotación, en el espectro infrarrojo, es muy reciente. Con anterioridad a 1946, sólo de forma esporádica, debido principalmente a las dificultades experimentales, aparecen en la bibliografía algunas medidas aisladas de intensidades y, en general, los resultados obtenidos tienen grandes errores, a veces del 100%.

Antes de discutir brevemente alguno de los primeros métodos de medidas de intensidades, vamos a indicar el significado del término intensidad absoluta de una banda de absorción.

La absorción de la radiación estrictamente monocromática por un gas, está regido por la conocida ley de Lambert Beer

$$I = I_0 e^{-\alpha p L} \quad [I - 17]$$

siendo  $I$  la intensidad de la radiación transmitida por una capa de gas de espesor  $L$  y presión  $p$ ;  $I_0$  es la intensidad incidente y  $\alpha$  es el llamado coeficiente de extinción ( $\alpha p$  suele llamarse coeficiente de absorción), que, para una radiación de frecuencia determinada, depende de la naturaleza de la sustancia absorbente.

Esta ley presupone que la energía de radiación monocromática, absorbida por una capa infinitamente delgada de gas es proporcional a la energía de la radiación monocromática incidente y al número de moléculas sobre las que incide, lo que está de acuerdo con la teoría de la interacción de la radiación con la materia.

El coeficiente de extinción,  $\alpha$ , para un gas determinado, es una función complicada de la frecuencia de la radiación,  $\nu$ . La intensidad de la radiación incidente, de frecuencias comprendidas entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  es  $I_0(\nu) d\nu$ , siendo  $I_0(\nu)$  una función que depende de la fuente de radiación utilizada; si llamamos  $I(\nu) d\nu$  a la intensidad de radiación transmitida para el intervalo de frecuencias  $\nu$ ,  $\nu + d\nu$ , la ley de Lambert Beer debe escribirse:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu) pL} \quad [I - 18]$$

La intensidad de una banda de absorción,  $A$  se define por:

$$A = \int_b \alpha(\nu) d\nu = 1/pL \int_b \ln I_0(\nu)/I(\nu) d\nu \quad [I - 19]$$

donde la integración se extiende a todo el intervalo de frecuencias cubierto por la banda, lo que indicaremos añadiendo el subíndice  $b$  al símbolo de integración.

La elección de esta magnitud como intensidad de la banda, responde al papel que desempeña en la teoría de la interacción de la radiación con la materia, ya que es una de las magnitudes de medida directa mas características de la sustancia, íntimamente ligada a la estructura y dinámica molecular. Gene-

ralmente se denomina intensidad absoluta, ya que existen otras varias definiciones de intensidad de absorción.

Si fuese posible medir el cociente  $I_0(\nu)/I(\nu)$  para cada frecuencia, esto es, si el poder de resolución del espectrógrafo fuera infinito, la medida de intensidades absolutas sería inmediata. En realidad, los espectrógrafos no miden  $I_0(\nu)$  ó  $I(\nu)$  para una frecuencia única sino integrales de intensidades dentro de un intervalo de frecuencias, dadas por las expresiones:

$$\begin{aligned} T_0(\nu') &= \int I_0(\nu) g(\nu, \nu') d\nu \\ T(\nu') &= \int I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu) pL} g(\nu, \nu') d\nu \end{aligned} \quad [I - 20]$$

donde  $T_0(\nu')$  y  $T(\nu')$  son las intensidades aparentes registradas por el espectrógrafo para una lectura  $\nu'$ , que representa la frecuencia central de la radiación emergente por la rendija de salida y  $g(\nu, \nu')$ , característica del espectrógrafo y comúnmente llamada función de rendija, es la fracción de radiación de frecuencia  $\nu$ , que registra el instrumento cuando su lectura es  $\nu'$ . La integración se efectúa para todos los valores de  $\nu$  para los que la función  $g(\nu, \nu')$  es distinta de 0, que son, con una buena aproximación, los comprendidos entre  $\nu' - \Delta\nu$  y  $\nu' + \Delta\nu$ , siendo  $\Delta\nu$  la anchura espectral de rendija utilizada en el espectrógrafo. Si dentro de este intervalo, de amplitud  $2\Delta\nu$ , que llamaremos intervalo de rendija, se pudiera considerar constante  $\alpha(\nu)$ , podríamos poner:

$$T(\nu') = e^{-\alpha(\nu') pL} \int I_0(\nu) g(\nu, \nu') d\nu \quad [I - 21]$$

con lo que resultaría

$$\ln T_0(\nu')/T(\nu') = \alpha(\nu') pL \quad [I - 22]$$

y podríamos obtener experimentalmente, por medida de  $T_0(\nu')$  y  $T(\nu')$  el verdadero valor del coeficiente de extinción, y por lo tanto, la intensidad absoluta al integrarlo gráficamente, a lo largo de la banda, respecto a la frecuencia,

La condición de que  $\alpha(\nu)$  sea prácticamente constante en el intervalo de banda, está en general lejos de la realidad, por lo que el valor medio  $\overline{\alpha(\nu)}$ , obtenido por este procedimiento, difiere bastante del verdadero. Para soslayar esta dificultad se han empleado diversos métodos, que vamos a describir brevemente,

Bourgin (21) en 1927, para medir la intensidad absoluta de las líneas individuales de vibración-rotación del ClH, realizó medidas experimentales de la fracción de absorción integrada,  $C$  (área de absorción), que viene dada por:

$$C = \int_b [T_0(\nu') - T(\nu')] / T_0(\nu') d\nu \quad [I - 23]$$

Bourgin supuso:

$$\int_b [T_0(\nu') - T(\nu')] / T_0(\nu') d\nu' = \int_b [I_0(\nu) - I(\nu)] / I_0(\nu) d\nu \quad [I - 24]$$

con lo que

$$C = \int_b (1 - e^{-\alpha(\nu) pL}) d\nu \quad [I - 25]$$

de donde

$$\left[ dC/d(pL) \right]_{pL=0} = \int_b \alpha(\nu) d\nu = A \quad [I - 26]$$

es decir, obtuvo la intensidad absoluta representado  $C$  en función de  $pL$  y hallando la tangente en el origen de esta curva.



Este es equivalente a extrapolar, a  $p_L = 0$  el valor de  $C/p_L$ , pues de [25], aplicando la regla de L'Hopital:

$$\lim_{p_L \rightarrow 0} C/p_L = \lim_{p_L \rightarrow 0} \int_b^{\infty} \alpha(\nu) e^{-\alpha(\nu)p_L} d\nu = \int \alpha(\nu) d\nu = A \quad [1 - 27]$$

lo que puede hacerse con más facilidad que la determinación de la tangente en el origen de la función  $C = f(p_L)$ .

Este procedimiento tiene la desventaja de que  $C/p_L$ , cuando  $p_L \rightarrow 0$ , tiende muy lentamente a un límite  $A$ , como veremos después, aun cuando  $\alpha(\nu)$  fuese constante en el intervalo de rendija. Por lo tanto, para obtener valores de  $A$  con aceptable exactitud, sería necesario realizar medidas de  $C$  para valores extremadamente pequeños de  $p_L$ , lo que ocasionaría una gran imprecisión en los valores de  $C$ . Esta dificultad trató de soslayarla Matheson, en sus medidas de intensidad del tono fundamental y primer sobretono del  $CO$  (22), midiendo la energía introducida en el gas y la absorbida por éste, por métodos absolutos. Es dudoso que por este camino se consiga alguna mejora, pues hay que contar con las dificultades y fuentes de error que lleva consigo una medida absoluta de energía radiante.

Teniendo en cuenta estos graves inconvenientes, Bartholmés (23), pocos años después, en sus medidas de intensidades de las bandas fundamentales de vibración-rotación de los halogenuros de hidrógeno, utilizó el siguiente método de medidas: Basándose en los estudios de ensanchamiento por presión de E. V. Bahr (24) (25) y Hertz (26), sometió el gas a estu-

dió una presión elevada de gas extraño no absorbente, hasta conseguir eliminar de las bandas de vibración-rotación la estructura fina de rotación, por ensanchamiento de las líneas de rotación, que se unen para dar un fondo continuo. En este caso, el coeficiente de extinción  $\alpha(\nu)$ , es prácticamente constante o varía muy poco en el intervalo de medida. La medida de  $T_0(\nu')$  y de  $T(\nu')$  en una sola banda, en estas condiciones, da directamente, según vimos en [22] el coeficiente de extinción, que integrado en toda la banda, conduce al valor de la intensidad absoluta.

Este método tiene el inconveniente de que se requieren presiones muy elevadas del gas extraño para asegurar prácticamente la constancia de  $\alpha(\nu)$  en el intervalo de medida. Bartholomé empleó presiones de 60 atm; pero a pesar de estas elevadas presiones siempre se obtienen, como discutiremos después, valores por defecto de la intensidad absoluta.

#### b) Método de Wilson y Wells.

Wilson y Wells (1), en 1946, propusieron un método de medida de intensidades absolutas, que es el empleado normalmente en la actualidad. En este método se hace uso del ensanchamiento por presión, siguiendo a Bartholomé, pero además se varía la presión parcial del gas absorbente y se extrapolan los resultados hasta presión parcial nula.

Estos autores, para demostrar que de esta forma se obtiene el valor de la intensidad absoluta, emplean el siguiente

razonamiento:

Se realizan medidas de  $T_0(\nu')$  y  $T(\nu')$  a lo largo de toda la banda de absorción y se obtiene el valor de la intensidad aparente,  $B$ , definida por

$$B \equiv 1/pL \int_b \ln T_0(\nu')/T(\nu') d\nu' \quad [I - 28]$$

la diferencia entre la intensidad absoluta de [19] y esta intensidad aparente es:

$$A - B = 1/pL \int_b \ln I_0(\nu') T(\nu') / I(\nu) T_0(\nu') d\nu' \quad [I - 29]$$

teniendo en cuenta [20] y [18], y suponiendo a  $I_0(\nu)$  constante en el intervalo de rendija queda:

$$\begin{aligned} A - B &= \frac{1}{pL} \int_b \ln \frac{I_0(\nu')}{I(\nu)} \frac{\int I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)pL} g(\nu, \nu') d\nu}{\int I_0(\nu) g(\nu, \nu') d\nu} d\nu' = \\ &= \frac{1}{pL} \int_b \ln \frac{e^{\alpha(\nu')pL} \int e^{-\alpha(\nu)pL} g(\nu, \nu') d\nu}{\int g(\nu, \nu') d\nu} d\nu' \quad [I - 30] \end{aligned}$$

Si  $e^{-\alpha(\nu)pL}$  fuese constante en el intervalo de rendija, se podría sacar de la integral interior y la expresión [30] se anularía, de forma que para poderes de resolución grandes, comparados con la variación de  $e^{-\alpha(\nu)pL}$ ,  $A$  y  $B$  son iguales; pero en la práctica esta exponencial pasa rápidamente de valores próximos a cero a valores próximos a uno, en cada línea de rotación, si hay suficiente gas para hacer apreciable la absorción media. En estas condiciones  $A$  y  $B$  difieren bastante.

Consideremos ahora el límite de esta diferencia,  $A - B$  cuando  $pL \rightarrow 0$ . Aplicando la regla de L'Hopital a [30] se llega a:

$$\lim_{pL \rightarrow 0} A - B = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_b \left( \alpha(v) - \frac{\int \alpha(v) e^{-\alpha(v)pL} g(v, v') dv}{\int e^{-\alpha(v)pL} g(v, v') dv} \right) dv' \\ = \int_b \left( \alpha(v) - \frac{\int \alpha(v) g(v, v') dv}{\int g(v, v') dv} \right) dv' \quad [I - 31]$$

Esta expresión se anularía y entonces en el límite para  $pL \rightarrow 0$ ,  $A = B$ , si el coeficiente de extinción,  $\alpha(v)$ , fuera constante en el intervalo de rendija, condición mucho más probable que la de considerar su exponencial constante. Por otra parte, esta expresión se anula, independientemente de las variaciones de  $\alpha(v)$ , con tal de que  $g(v, v')$  sea igual a  $g(v-v')$ , es decir, si el poder de resolución es constante en toda la banda de absorción y  $g(v-v') = g(v'-v)$ . Con esto resulta:

$$\int g(v, v') dv = \int g(v-v') dv = \int g(v-v') d(v-v') = G \quad [I - 32]$$

que es constante. Así mismo:

$$\int \left[ \int \alpha(v) g(v-v') dv' \right] dv = \int \alpha(v) \left[ \int g(v, v') dv' \right] dv = \\ = \int \alpha(v) \left[ \int g(v'-v) dv' \right] dv = G \int \alpha(v) dv \quad [I - 33]$$

Con lo que la expresión [31] se reduce a

$$\lim_{pL \rightarrow 0} A - B = \int_b \alpha(v') dv' - \int_b \alpha(v) dv = 0 \quad [I - 34]$$

Por lo tanto, supuesto que la intensidad  $I_0(v)$  no varía prácticamente en el intervalo de rendija, si el poder de resolución es grande, comparado con las variaciones de  $\alpha(v)$ , ó bien si el poder de resolución es prácticamente constante en toda la banda resulta que:  $\lim_{pL \rightarrow 0} B = A$

En la práctica, las fluctuaciones de  $\alpha(\nu)$  son bastante acusadas al pasar por cada línea de rotación. Por lo tanto cuando existe una estructura fina de rotación, habría que hacer medidas hasta valores impracticables de  $pL$  antes de poder apreciar bien un límite. Para evitar esto la estructura de rotación se elimina con ensanchamiento bajo presión de un gas absorbente.

### c) Demostración general del método de Wilson y Wells

Los valores de intensidades absolutas de una misma banda, obtenidas por diversos autores, siguiendo el método de Wilson - Wells presentan a veces discrepancias mayores que los errores experimentales previstos en cada caso. Esto nos hizo pensar que las hipótesis fundamentales de la demostración de Wilson y Wells no se cumplen satisfactoriamente en muchos casos. Por una parte, con las aberturas de rendija normalmente utilizadas, mayores en general que la anchura propia de las líneas de rotación, no puede considerarse constante el coeficiente de extinción,  $\alpha'(\nu)$ , ni aun empleando presiones ensanchadoras muy elevadas. Por otra parte, la hipótesis alternativa de que  $g(\nu, \nu') = g(\nu \cdot \nu')$ , es decir, que el poder de resolución sea constante en toda la banda de absorción, está lejos de la realidad para la mayoría de las bandas de vibración-rotación estudiadas.

Nos ha parecido interesante, por lo tanto, estudiar más a fondo los fundamentos del método de Wilson y Wells y ver, de una manera más rigurosa, las condiciones realmente necesarias para que el límite de B, cuando  $pL \rightarrow 0$ , sea igual a A, ya que de ser necesarias las condiciones impuestas por Wilson y Wells en su demos-

tración, el método sería poco satisfactorio.

Hemos encontrado como veremos después, que la condición suficiente para que esto se cumpla es que

$$\int_0 \frac{T_0(v') - T(v')}{T_0(v')} dv' = \int_0 \frac{I_0(v) - I(v)}{I_0(v)} dv \quad [I - 24]$$

es decir, que la fracción de absorción integrada no dependa del poder de resolución del espectrógrafo. Esta hipótesis es, según vimos en la pag. 39, por otra parte, la que tuvo que suponer Bourgin para justificar su método de medida, fue también admitida sin demostración por Dennison (27) y posteriormente ha sido en general aceptada. Nielsen, Thornton y Dale (28) demuestran la condición [24]; pero admitiendo para la función de rendija,  $g(v, v')$ , las mismas hipótesis de Wilson y Wells y además que tenga forma triangular.

Por lo tanto, vamos a continuación a demostrar, en primer lugar, la ecuación [24] de una forma mucho más general y admitiendo solamente ciertas condiciones que satisfacen normalmente en los espectrógrafos de infrarrojo.

Cuando el espectrógrafo está enfocado para la frecuencia  $v'$ , la distribución de intensidades de radiación en el plano focal, donde está situada la rendija de salida, la expresaremos por  $I_v^+(x)dx$  entre  $x$  y  $x + dx$ , siendo  $x$  la distancia contada a partir del centro de la rendija de salida, y vendrá dada por:

$$I_v^+(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(v) f(v, v', x) dv \quad [I - 35]$$

La función  $f(v, v', x)$  representa la contribución de la radiación  $v$  a la intensidad en el punto  $x$ , cuando el espectró -

grafo está enfocado en  $\nu'$ , es decir, para una  $\nu$  y  $\nu'$  determinadas,  $\nu'$  presenta la distribución de intensidades, en función de  $x$ , de la imagen de la rendija de entrada, formada en el plano focal por la radiación monocromática  $\nu$ , cuando el espectrógrafo está enfocado en  $\nu'$ .

Examinemos lo que pasa en el plano focal del espectrógrafo. En este plano está situada la rendija de salida, cuyo centro lo hemos tomado como origen de la coordenada  $x$  (medida en unidades de longitud). Se dice que el espectrógrafo está enfocado a la frecuencia  $\nu'$ , cuando el centro de la imagen geométrica monocroma de la rendija de entrada, formada por la radiación de dicha frecuencia, coincide con el origen de las  $x$ .

Supongamos enfocado el espectrógrafo a la frecuencia fija  $\nu'$  e iluminada la rendija de entrada con una radiación monocromática de frecuencia variable  $\nu$ . El centro de la imagen geométrica de la rendija de entrada formada por la radiación se desplaza en el plano focal, de tal modo, que su distancia al centro de la imagen, formada por una frecuencia particular  $\nu_0$ , tomada como origen, vendrá dado por una función  $\Psi(\nu)$  (naturalmente  $\Psi(\nu_0) = 0$ ). La abscisa  $x$  del centro de la imagen, formada por la radiación  $\nu$ , vendrá dada por

$$x = \Psi(\nu) - \Psi(\nu') \quad [I - 36]$$

Esta función  $\Psi(\nu)$  es la función de dispersión lineal en el plano focal; su derivada es lo que se conoce comúnmente con el nombre de dispersión lineal. La función  $\Psi(\nu)$  depende ligeramente de la posición de las partes móviles del espectrógrafo, es decir de  $\nu'$ , pero en los espectrógrafos comúnmente usados se pue-

de suponer, con muy buena aproximación, que  $\psi(\nu)$  es independiente de  $\nu'$ .

Hemos hablado en lo que antecede de imágenes geométricas. La imagen real de la rendija de entrada, debido principalmente a los fenómenos de difracción, se extiende sobre todo el plano focal, si bien la intensidad de radiación es apreciable solamente en una región que coincide prácticamente con la imagen geométrica. Se puede aceptar satisfactoriamente que la anchura de la imagen real es inferior, en todo caso, a una cantidad, que llamaremos  $2\delta$ , muy poco superior a la anchura de la imagen geométrica.

Para la función de dispersión aceptaremos la siguiente propiedad, que se satisface plenamente en el espectrógrafo:  $\psi(\nu)$  es una función monótona, que puede considerarse lineal en cada uno de los intervalos en los que el incremento de la función sea inferior a  $\delta + \alpha$  (siendo  $2\alpha$  la anchura de la rendija de salida), es decir, si llamamos  $\eta$  al mayor de los intervalos de  $\nu$ , en que el incremento de la función  $\psi(\nu)$  es igual a  $\delta + \alpha$ , admitimos que  $d\psi(\nu)/d\nu = \psi'(\nu)$  (disposición lineal), es constante en todo intervalo de amplitud menor que  $\eta$ .

Vamos a ver ahora las propiedades que tiene la función  $f(\nu, \nu', x)$  en las condiciones experimentales ordinarias y que hemos de utilizar después en los razonamientos matemáticos:

1a) Por la propia definición de la función  $f(\nu, \nu', x)$ , es evidente que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\nu, \nu', x) dx = 1 \quad [I - 37]$$

En efecto, la energía total transmitida por segundo por el espectrógrafo es  $\int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) d\nu$ , que también puede ex-



presarse teniendo en cuenta [35] por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_{\gamma}^f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} I(\gamma) \int_{-\infty}^{\infty} f(\gamma, \gamma', x) dx d\gamma$$

lo cual exige que se cumpla la igualdad [37]

2a) La función  $f(\gamma, \gamma', x)$  es una función solamente de las variables  $\gamma$  y  $x + \psi(\gamma')$ , que por conveniencia escribiremos en la forma:

$$f(\gamma, \gamma', x) = \psi(\gamma, y) \quad [I - 38]$$

donde  $y = x + \psi(\gamma') - \psi(\gamma)$

El significado de esta propiedad es que al variar  $\gamma'$  no cambia la distribución de intensidades de una imagen monocroma, formada por la radiación de frecuencia  $\gamma$ , sino que únicamente se realiza una traslación de conjunto sobre el plano focal, de amplitud igual al incremento de  $\psi(\gamma')$ .

La ecuación [37], teniendo en cuenta esta propiedad, puede expresarse en la forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(\gamma, y) dy = 1 \quad [I-39]$$

3a) La función  $\psi(\gamma, y)$  es siempre igual o mayor que cero

$$\text{para } |y| > \delta ; \quad \psi(\gamma, y) = 0 \quad [I - 40]$$

$$\text{para } -\delta < y < \delta ; \quad \psi(\gamma, y) \geq 0$$

Estas ecuaciones expresan de forma matemática la finitud de la imagen de la rendija de entrada, discutida anteriormente.

4a) En la propiedad segunda podríamos haber admitido que  $\psi$  era sólo función de  $y$ ; pero no obstante, se ha dejado

subsistente su dependencia de  $\nu$ , debido a que, en rigor, la distribución de intensidades, en una imagen monocroma, depende de la frecuencia  $\nu$ , con-que está formada, fundamentalmente a causa de los fenómenos de difracción. Esta dependencia es, sin embargo, de poca importancia, en todo caso, y más todavía en infrarrojo, donde se utilizan rendijas muy anchas, siendo despreciable no sólo la dependencia respecto a  $\nu$  de los efectos de la difracción sino los efectos mismos. En estas condiciones, podemos admitir que pequeñas variaciones de  $\nu$ , para  $y = \text{constante}$ , no afectan a  $\psi(\nu, y)$ . Esto es:

$$\text{si } |x| \leq a ; \quad \psi(\nu, y) = \psi(\nu', y) \quad [I-41]$$

puesto que para  $|y| > \delta$  ambas funciones son nulas, según [40], y para  $|y| < \delta$ , siendo  $|x| \leq a$  es  $\psi(\nu') - \psi(\nu) \leq \delta + a$  y, por lo tanto,  $|\nu - \nu'| \leq \eta$ , pudiendo admitirse entonces la ecuación [41]

Estas propiedades de la función  $f(\nu, \nu', x)$  no es necesario que se ajusten rigurosamente a los del fenómeno que tiene lugar en el espectrógrafo, salvo para valores de  $|x|$  pequeños, del orden de la semianchura de rendija de salida del espectrógrafo,  $a$ .

Las integraciones se extienden a intervalos infinitos solamente por comodidad de cálculo; pero siendo finitos los intervalos en los que el integrando se hace distinto de cero, no hay ninguna dificultad en cuanto a convergencia y a la validez de las operaciones matemáticas utilizadas.

Si pudiésemos medir con una rendija de salida infi-

nitamente estrecha, obtendríamos, como función experimental de  $\nu'$ , el valor para  $x = 0$  del cociente

$$\frac{I_{0,\nu'}^f(x) - I_{\nu'}^f(x)}{I_{0,\nu'}^f(x)} \quad , \text{ esto es } \quad \frac{I_{0,\nu'}^f(0) - I_{\nu'}^f(0)}{I_{0,\nu'}^f(0)}$$

Llamaremos  $C'$  a la integral de este cociente cuando recorre toda la banda. No hay inconveniente en integrar entre  $-\infty$  y  $+\infty$  puesto que el numerador es nulo fuera de la banda. Teniendo en cuenta [35] y [38] resulta:

$$C' \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_{0,\nu'}^f(0) - I_{\nu'}^f(0)}{I_{0,\nu'}^f(0)} d\nu' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [I_0(\nu) - I(\nu)] \varphi[\nu, (\psi(\nu') - \psi(\nu))] d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) \varphi[\nu, (\psi(\nu') - \psi(\nu))] d\nu} d\nu' \quad [I - 42]$$

De acuerdo con [40],  $\varphi[\nu, (\psi(\nu') - \psi(\nu))]$  es nulo excepte para valores tan próximos de  $\nu$  y  $\nu'$  que hagan que  $|\psi(\nu') - \psi(\nu)| < \delta$  es decir para  $|\nu - \nu'| < \eta$ . Para este intervalo tan pequeño de variación de la frecuencia  $\nu$ , puede suponerse constante  $I_0(\nu)$ . Con ello y teniendo presente que la dispersión,  $\psi'(\nu)$ , es también constante en estas condiciones y, puesto que  $x = 0$ , podemos usar [41], resulta:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) \varphi[\nu, (\psi(\nu') - \psi(\nu))] d\nu &= \frac{I_0(\nu')}{\psi'(\nu')} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi[\nu', (\psi(\nu') - \psi(\nu))] \psi'(\nu) d\nu = \\ &= \frac{I_0(\nu')}{\psi'(\nu')} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\nu', y) dy = \frac{I_0(\nu')}{\psi'(\nu')} \end{aligned} \quad [I - 43]$$

en el último paso se ha substituido la integral por la unidad, según [39]. Con esto, el valor de  $C'$ ; dado por [42] queda en la forma:

$$C' = \int_{-\infty}^{\infty} \psi'(\nu') d\nu' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} \varphi[\nu, (\psi(\nu') - \psi(\nu))] d\nu \quad [I - 44]$$

donde se ha tenido de nuevo en cuenta la constancia de  $I_0(\nu)$ . Permutando ahora el orden de integración

$$\begin{aligned}
 C^* &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \varphi[\nu, (\psi(\nu') - \psi(\nu))] \psi'(\nu') d\nu' = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\nu, y) dy \quad [1 - 45]
 \end{aligned}$$

y teniendo, por último, en cuenta de nuevo la ecuación [39] queda en definitiva que:

$$C^* = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_{0,\nu'}^f(0) - I_{\nu'}^f(0)}{I_{0,\nu'}^f(0)} d\nu' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \quad [1 - 46]$$

Es decir que, en las condiciones teóricas de rendija de salida extremadamente fina, podría medirse directamente la fracción de absorción verdadera integrada de una banda. Vamos ahora a ver que el hecho de ser la rendija finita no altera este resultado.

Para una rendija de salida de anchura  $2a$ , las intensidades medidas por el espectrógrafo serán:

$$T_0(\nu') = \int_{-a}^a I_{0,\nu'}^f(x) dx \quad ; \quad T(\nu) = \int_{-a}^a I_{\nu'}^f(x) dx \quad [1 - 47]$$

esto es, la energía por unidad de tiempo recibida en la zona del plano focal que abarca la rendija de salida.

La fracción de absorción aparente integrada,  $C$ , teniendo en cuenta [35] y [38] vendrá dada por:

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-a}^a dx \int_{-\infty}^{\infty} (I_0(\nu) - I(\nu)) \varphi[\nu, (x + \psi(\nu') - \psi(\nu))] d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-a}^a dx \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) \varphi[\nu, (x + \psi(\nu') - \psi(\nu))] d\nu} d\nu' \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [I_0(\nu) - I(\nu)] d\nu \int_{-a}^a \varphi[\nu, (x + \psi(\nu') - \psi(\nu))] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) d\nu \int_{-a}^a \varphi[\nu, (x + \psi(\nu') - \psi(\nu))] dx} d\nu' \quad [1-48]
 \end{aligned}$$

Ahora bien, la función  $\frac{1}{2a} \int_{-a}^a \varphi[\gamma, (x+\psi(\gamma')-\psi(\gamma))]\gamma d\gamma$ , que, para abreviar llamaremos  $\Omega(\gamma, \rho)$ , y que podemos poner en la forma

$$\Omega(\gamma, \rho) \equiv \frac{1}{2a} \int_{-a}^a \varphi(\gamma, x-\rho) dx, \quad \text{con } \rho = \psi(\gamma) - \psi(\gamma') \quad [\text{I} - 49]$$

tiene unas propiedades totalmente análogas a las de la función  $\varphi(\gamma, y)$ , cuando  $|x| < a$ , con solo sustituir en [40]  $\delta$  por  $\delta+a$ . En efecto si  $|\rho| > \delta+a$  en todo el intervalo de integración,

$|y| = |x-\rho| > \delta+a-a = \delta$  y, por lo tanto, es integrando  $\varphi(\gamma, x-\rho)$  se anula, de acuerdo con [40], es decir

$$\Omega(\gamma, \rho) = 0 \quad \text{si } |\rho| > \delta+a \quad [\text{I} - 50]$$

La propiedad análoga a la expresada en la ecuación [39] se obtienen inmediatamente

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(\gamma, \rho) d\rho &\equiv \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \int_{-a}^a \varphi(\gamma, x-\rho) dx = \\ &= \frac{1}{2a} \int_{-a}^a dx \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\gamma, y) d(-y) = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a dx \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\gamma, y) dy = \\ &= \frac{1}{2a} \int_{-a}^a dx = 1 \end{aligned} \quad [\text{I} - 51]$$

La función  $\Omega(\gamma, \rho)$  también satisface a una condición análoga a la [41] ya que según esta condición  $\varphi(\gamma, x-\rho)$  es igual a  $\varphi(\gamma', x-\rho)$ , en todo el intervalo de integración de [49], puesto que en todo él es  $|x| < a$ , y por lo tanto

$$\Omega(\gamma, \rho) = \Omega(\gamma', \rho) \quad [\text{I} - 52]$$

La fracción de absorción aparente integrada, expresada por [48], puede ponerse, teniendo en cuenta la definición [49]

de la función:  $\Omega(\nu, \rho)$ , en la forma:

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [I_0(\nu) - I(\nu)] \Omega(\nu, \rho) d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) \Omega(\nu, \rho) d\nu} d\nu' \quad [I - 53]$$

Esta expresión es totalmente análoga a la [42], y puesto que, como acabamos de ver las funciones  $\Omega$  y  $\varphi$  tienen las mismas propiedades, se puede llegar por un camino idéntico al empleado para demostrar la ecuación [46] (pags. 50 y 51) a la ecuación que tratábamos de demostrar

$$C \equiv \int_b \frac{T_0(\nu') - T(\nu')}{T_0(\nu')} d\nu' = \int_b \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \quad [I - 24]$$

Queda pues demostrado que la fracción de absorción aparente integrada nos da el valor de la fracción de absorción verdadera integrada y, por lo tanto, no depende del poder de resolución del espectrógrafo.

Nótese que las intensidades  $T_0(\nu')$  y  $T(\nu')$ , registrada por el espectrógrafo, pueden ponerse, teniendo en cuenta [47] [35] [38] y [39], en la forma

$$T_0(\nu') = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) \Omega(\nu, \rho) d\nu \quad [I-54]$$

$$T(\nu') = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)\rho} \Omega(\nu, \rho) d\nu.$$

que, comparadas con [20] nos hacen ver, como es lógico que la función  $\Omega(\nu, \rho) = \Omega(\nu, \psi(\nu) - \psi(\nu'))$  es justamente la función de rendija  $g(\nu, \nu')$ . Esta función de rendija,

utilizada por nosotros, se ajusta, como hemos visto, con gran aproximación a las condiciones de trabajo del espectrógrafo.

Una vez redactada esta parte de la presente Memoria, ha aparecido un trabajo de De Prima y Penner (29) en el que demuestran que:

$$\int_b \frac{T(v')}{T_0(v')} dv' = \int_b \frac{I(v)}{I_0(v)} dv$$

que es equivalente a la ecuación [24]. Sin embargo, dichos autores, para realizar esta demostración, no analizan la forma que debe tener la función de rendija, si no que aceptan una función  $g(|v-v'|, b, e)$ . Esta función es totalmente equivalente a la utilizada por Wilson y Wells, es decir, no se tiene en cuenta en ella la dependencia directa de  $v$  y, por otra parte se supone como ya dijimos, el poder de resolución constante en toda la banda, esto es  $\Psi(v) = \text{Constante}$ , lo que constituye, como ya hemos visto, una primera aproximación.

Una vez demostrada la ecuación [24], queda probado, como vimos en la pag. 39, [27], que:

$$\lim_{pL \rightarrow 0} \frac{C}{pL} = A \quad [I - 27]$$

La demostración de que el  $\lim_{pL \rightarrow 0} B$  es igual a la intensidad absoluta (método de Wilson y Wells), es inmediata:

$$\lim_{pL \rightarrow 0} B = \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{pL} \int_b \frac{\ln(v')}{T(v')} = \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{pL} \int_b \left(1 - \frac{T(v')}{T_0(v')}\right) dv' =$$

$$= \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{C}{pL} = A$$

[I - 55]

en donde hemos hecho uso de la equivalencia de los infinitesimos  $\ln T_0/T$  y  $(1 - T/T_0)$ . Con esto queda, pues, demostrado el método de Wilson y Wells, pero sin tener que admitir unas con-

diciones tan groseras como hicieron en su demostración dichos autores, y que de ser necesarias harían el método poco satisfactorio.

#### d) Discusión crítica de los distintos métodos

Acabamos de ver que en el límite para  $pL \rightarrow 0$ , de  $B$  y de  $C/pL$ , son iguales. Por otra parte, como ya hicieron Wilson y Wells (1),  $B$  es siempre mayor que  $C/pL$ , para todo valor de  $pL$ , lo que se deduce inmediatamente de [55], teniendo en cuenta la conocida desigualdad

$$-\ln x > 1 - x \quad [I - 56]$$

Nosotros vamos a demostrar ahora que  $A$  es siempre mayor que  $B$ , con lo cual quedará probado que el método de Wilson y Wells, como supusieron estos autores, es mejor que el método de Bourgin, pues si

$$A > B > C/pL \quad [I - 57]$$

naturalmente  $B$  tenderá más rápidamente que  $C$  a su límite  $A$ .

La desigualdad  $A > B$  es consecuencia de ser  $B$  una función monótona de creciente de  $pL$ . Para demostrar es to, comenzaremos por calcular la derivada de  $B$  respecto a  $pL$  en la expresión [28], de definición de  $B$ . Se obtiene:

$$\frac{dB}{d(pL)} = \frac{1}{(pL)^2} \int_b^1 \left( \ln \frac{T}{T_0} - pL \frac{T'}{T} \right) dv' \quad [I - 58]$$



donde para abreviar, hemos escrito  $T$ ,  $T_0$  y  $T'$  en lugar de  $T(\nu)$ ,  $T_0(\nu)$  y  $\delta T(\nu)/\delta(pL)$ , respectivamente.

La función  $B$  será monótona decreciente si su derivada es negativa o nula, para todo valor de  $pL$ , es decir, si, según [58] es:

$$\ln \frac{T}{T_0} \leq pL \frac{T'}{T} \quad \text{o sea si} \quad \frac{T}{T_0} \leq e^{pL \frac{T'}{T}} \quad [I - 59]$$

Para abreviar, utilizaremos la siguiente notación:

$$\varepsilon \equiv \alpha(\nu)pL \quad \theta \equiv I_0(\nu)\Omega(\nu, p) \quad [I - 60]$$

con lo que las ecuaciones [54] quedan en la forma

$$T_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \theta d\nu; \quad T = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon} \theta d\nu \quad [I - 61]$$

$$y \quad pLT' = - \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \theta^{-\varepsilon} \theta d\nu \quad [I - 62]$$

La desigualdad [59] puede ponerse en la forma:

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon} \theta d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \theta d\nu} \leq \theta \quad \frac{- \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \theta^{-\varepsilon} \theta d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon} \theta d\nu} \quad [I - 63]$$

o lo que es lo mismo (introduciendo en el denominador del primer miembro  $e^{\varepsilon} \cdot e^{-\varepsilon} = 1$ , y tomando recíprocos)

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta^{-\varepsilon} \theta e^{-\varepsilon} d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \theta e^{-\varepsilon} d\nu} > e \quad \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \theta e^{-\varepsilon} d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \theta e^{-\varepsilon} d\nu} \quad [I - 64]$$

Esta desigualdad expresa sencillamente que:

$$\overline{e^{\varepsilon}} \gg e^{\overline{\varepsilon}} \quad [I - 65]$$

tomando los valores medios respecto a una distribución dada - por la función de peso  $\theta e^{-\varepsilon}$ . Ahora bien, la desigualdad [65] - es una consecuencia inmediata de la concavidad de la curva representativa de la función  $e^{\varepsilon}$ , cualquiera que sea la función de peso (positiva), adoptada para calcular los valores medios \*.

Queda así demostrado que  $B$  es una función monótona - decreciente de  $pL$  y, por lo tanto, inferior siempre a su límite  $A$ . Como ya hemos dicho, resulta pues más ventajoso el método de Wilson y Wells que el de Bourgin. Así mismo, al ser siempre  $B$  menor que  $A$ , no es posible con la medida de la intensidad aparente de una banda de absorción a una sola presión parcial de gas problema, (método de Bartholomé), obtener el valor de la intensidad absoluta, aunque se emplee una presión ensanchadora muy elevada. Sin embargo, como veremos a continuación, el uso de una presión elevada de gas extraño, para eliminar la estructura fina de rotación, es muy eficaz para realizar la extrapolación.

---

(\*) En efecto, cualquiera que sea  $\varepsilon_0$ , es  $e^{\varepsilon} \gg e^{\varepsilon_0} + (\varepsilon - \varepsilon_0)e^{\varepsilon_0}$  y tomando valores medios respecto a cualquier función de peso

$$\overline{e^{\varepsilon}} \gg e^{\varepsilon_0} + (\overline{\varepsilon} - \varepsilon_0)e^{\varepsilon_0}$$

y haciendo  $\varepsilon_0 = \overline{\varepsilon}$  queda  $\overline{e^{\varepsilon}} \gg e^{\overline{\varepsilon}}$

e) Influencia de la presión y de la anchura de rendija.

Es muy difícil discutir de forma general lo que le ocurre a la función  $B$  cuando se acerca a su límite  $A$ , para  $pL \rightarrow 0$ , lo que sería muy interesante para conocer la exactitud teórica del método usual de medida de intensidades absolutas (método de Wilson y Wells). Con este objeto, vamos ahora a calcular  $\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0}$ , lo que nos puede dar idea de la rapidez con que  $B$  alcanza su límite  $A$ .

Tomando límites en la expresión 58

$$\begin{aligned} \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{dB}{d(pL)} &= \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{2pL} \left[ \int_b \frac{T'}{T} dv' - \int_b \frac{T'}{T} dv' - \int_b pL \frac{TT'' - T'^2}{T^2} dv' \right] = \\ &= \lim_{pL \rightarrow 0} -\frac{1}{2} \int_b \frac{TT'' - T'^2}{T^2} dv' \end{aligned} \quad [I - 66]$$

en donde el límite se ha obtenido aplicando la regla de L'Hospital y hemos puesto  $T''$  en lugar de  $\delta T(v')/\delta(pL)$ .

Para abreviar utilizaremos la siguiente notación:

$$\begin{aligned} T(0) &\equiv \lim_{pL \rightarrow 0} T = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \theta e^{-\alpha(v)pL} dv = \int_{-\infty}^{\infty} \theta dv. \\ T'(0) &\equiv \lim_{pL \rightarrow 0} T' = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} -\alpha(v)\theta e^{-\alpha(v)pL} dv = \int_{-\infty}^{\infty} -\alpha(v)\theta dv \quad [I - 67] \\ T''(0) &\equiv \lim_{pL \rightarrow 0} T'' = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} [\alpha(v)^2 \theta e^{-\alpha(v)pL}] dv = \int_{-\infty}^{\infty} [\alpha(v)]^2 \theta dv \end{aligned}$$

Con esta notación, [66] puede escribirse en la forma:

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = -\frac{1}{2} \int \left[ \frac{T''(v)}{T(v)} - \frac{T'(v)^2}{T(v)^2} \right] d v' \quad [I - 68]$$

$T''(v)/T(v)$  es el valor medio de la función  $[\alpha(v)]^2$  respecto de la distribución dado por la función de peso  $\theta \equiv I_0(v) \Omega(v, \rho)$ .

[44] (que depende de  $v$  a través de  $\rho$ ); y  $T'(v)/T(v)$  es el valor medio de  $\alpha(v)$ , respecto a la misma distribución. Teniendo esto en cuenta podemos escribir [51] en la forma:

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = -\frac{1}{2} \int_b \left( [\alpha(v)]^2 - [\alpha(v)]^2 \right) d v' \quad [I - 69]$$

El integrando es la dispersión de  $\alpha(v)$  (calculada en la distribución  $I_0(v) \Omega(v, \rho)$ ), que, como es sabido, es siempre positiva. La derivada en el origen de  $B$ , respecto de  $pL$  es, por lo tanto, negativa. La ecuación [69] nos indica, además, la dependencia de esta derivada de la dispersión de los valores de la función  $\alpha(v)$ , es decir de la "suavidad" de esta función. Solamente si  $\alpha(v)$  fuere siempre constante en el intervalo de rendija, en el que  $\Omega(v, \rho)$  es distinto de cero, la dispersión sería siempre cero y se anularía la derivada de  $B$  respecto de  $pL$ , de acuerdo con la igualdad  $B = A$ , que se demostró para este caso (pág. 38). En rigor, esta condición no se puede cumplir, pero cuanto más nos acerquemos a ella, mejor se realizará la extrapolación. Esto es lo que en realidad se consigue cuando se elimina la estructura fina de rotación, mediante una presión elevada de un gas no absorbente.

Nos interesa, por lo tanto, ver ahora que el ensanchamiento de las líneas de rotación no modifica el valor de la intensidad absoluta de la banda.

Las líneas de rotación se ensanchan a causa de las colisiones que se producen entre las moléculas. El coeficiente de extinción,  $\alpha(\nu)$ , viene entonces dado por ( 3 ):

$$\alpha(\nu) = \sum_m \alpha_m(\alpha) = \sum_m \alpha_m \frac{\delta}{\pi[(\nu - \nu_m)^2 + \delta^2]} \quad [I - 70]$$

Cada término  $\alpha_m(\nu)$ , representa la contribución al coeficiente de extinción, a la frecuencia  $\nu$ , de cada una de las líneas de rotación y está caracterizado por la frecuencia central,  $\nu_m$ , de la línea de rotación correspondiente y por  $\alpha_m$ , que es proporcional a la llamada "oscillator strength" de la línea y que no depende de la presión total a que esté sometido el gas;  $\delta$  es la llamada constante de choque, que determina la anchura de las líneas de rotación, igual para todas las de una misma banda, y viene dada aproximadamente por la expresión:

$$\delta = \frac{1}{\pi} N (2\pi k T)^{1/2} p^2 \left( \frac{m+M}{mM} \right)^{1/2} \quad [I - 71]$$

donde  $N$  es el número de moléculas por unidad de volumen, proporcional a la presión total a que esté sometido el gas;  $k$  la constante de Boltzmann;  $T$  la temperatura absoluta;  $p$  es el radio óptico de colisión;  $m$  la masa de la molécula del gas absorbente y  $M$  la masa de la molécula del gas ensanchador.

De [70] resulta que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d_m(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_m \delta}{\pi [(\nu - \nu_m)^2 + \delta^2]} d\nu = \frac{\alpha_m \delta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\delta \nu}{\delta^2}}{\frac{(\nu - \nu_m)^2}{\delta^2} + 1} d\nu =$$

$$= \frac{\alpha_m}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{t^2 + 1} = \frac{\alpha_m}{\pi} \left[ \arctan t \right]_{-\infty}^{\infty} = \alpha_m \quad [I - 72]$$

Con esto se obtiene para la intensidad absoluta:

$$\int_b d(\nu) d\nu = \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_m(\nu) d\nu = \sum_m \alpha_m \quad [I - 73]$$

y como  $\alpha_m$  no depende de la presión, la intensidad absoluta de una banda de absorción será también independiente de la presión total a que esté sometido el gas. De acuerdo con [54], el aumento de la presión total produce un ensanchamiento de las líneas de rotación, proporcional a dicha presión, manteniendo, sin embargo, constante la superficie de cada una de estas líneas de rotación.

Vamos ahora a discutir brevemente la influencia de la anchura de rendija en las medidas de intensidades absolutas. Para ello consideraremos su influencia en el valor de  $\left[ \frac{dB}{dP_L} \right]_{P_L=0}$ . Esta cuestión es muy complicada porque depende, en primer lugar, del tipo de función que sea  $\alpha(\nu)$ ; pero, puesto que las rendijas utilizadas son pequeñas, será aceptable encontrar un desarrollo en serie de  $\left[ \frac{dB}{dP_L} \right]_{P_L=0}$ , en función de las sucesivas potencias de la anchura de rendija.

La expresión [69] puede escribirse en la forma:

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = \frac{1}{2} \int_b^{\infty} [\overline{\alpha(v)}]^2 dv - \frac{1}{2} \int_b^{\infty} [\alpha(v)]^2 dv \quad [I - 74]$$

puesto que, teniendo en cuenta los razonamientos utilizados para demostrar la ecuación [5], es fácil ver que

$$\int_b^{\infty} [\overline{\alpha(v)}]^2 dv = \int_b^{\infty} [\alpha(v)]^2 dv \quad [I - 75]$$

Para calcular el valor de  $\alpha(v)$  vamos a utilizar, en primera aproximación, una función de rendija,  $g(v-v')$ , de forma triangular. Es decir, que cumple las siguientes condiciones:

para	$(v-v') \leq -2a,$	$g(v-v') = 0$
"	$-2a \leq (v-v') \leq 0,$	$g(v-v') = 1 + \frac{v-v'}{2a}$
"	$0 \leq (v-v') \leq 2a,$	$g(v-v') = 1 - \frac{v-v'}{2a}$
"	$(v-v') \geq 2a,$	$g(v-v') = 0$

siendo  $2a$  la anchura de las rendijas iguales de entrada y salida.

Teniendo en cuenta [68], supuesto, como siempre  $I_0$  constante y llamando  $h$  a  $v-v'$ , resulta para  $\overline{\alpha(v)}$ :

$$\overline{\alpha(v)} = \frac{1}{2a} \int_{-2a}^0 \left( \alpha(v'+h) \left( 1 + \frac{h}{2a} \right) \right) dh + \frac{1}{2a} \int_0^{2a} \left( \alpha(v'+h) \left( 1 - \frac{h}{2a} \right) \right) dh \quad [I - 76]$$

Desarrollando la función  $\alpha(v'+h)$  en serie de potencias de  $h$  y efectuando las integraciones de [76] resulta:

$$\overline{\alpha(y)} = \alpha(y) + \frac{2\alpha''(y)(2a)^2}{4!} + \dots + \frac{1+(-1)^n}{(n+2)!} \alpha^{(n)}(y)(2a)^n \quad [\text{I} - 77]$$

Elevando al cuadrado esta expresión y sustituyendo en [74] se obtiene:

$$\left[ \frac{dB}{d(\rho L)} \right]_{\rho L=0} = \frac{1}{2} \int_b \left[ \frac{4\alpha\alpha''}{4!} (2a)^2 + \left( \frac{4\alpha\alpha'''}{6!} + \frac{4(\alpha'')^2}{(4!)^2} \right) (2a)^4 + \dots \right] dy \quad [\text{I} - 78]$$

en donde hemos escrito, para abreviar,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , etc.

en lugar de  $\alpha(y)$ ,  $\alpha'(y)$ ,  $\alpha''(y)$ , etc., respectivamente.

Teniendo en cuenta que en los extremos de la banda se anula

$\alpha$  y sus primeras derivadas, resulta que:

$$\int_b \alpha\alpha'' dy' = [\alpha\alpha']_b - \int_b \alpha'\alpha' dy' = - \int_b (\alpha')^2 dy' =$$

$$\int_b \alpha\alpha''' dy' = [\alpha\alpha''']_b - \int_b \alpha'\alpha''' dy' = [\alpha\alpha'']_b - [\alpha'\alpha']_b + \int_b \alpha''\alpha'' dy' = \int_b (\alpha'')^2 dy'$$

con lo que se obtiene:

$$\left[ \frac{dB}{d(\rho L)} \right]_{\rho L=0} = \frac{1}{2} \int_b \left[ - \frac{(\alpha')^2}{6} (2a)^2 + \frac{(\alpha'')^2}{80} (2a)^4 + \dots \right] dy' \quad [\text{I} - 79]$$

Para aberturas de rendijas muy pequeñas, podemos tomar sólo el primer término de [79], lo que nos indica que la pendiente en el origen de B, que es siempre negativa, aumenta en valor absoluto proporcionalmente al cuadrado de la anchura de rendija. Esta proporcionalidad se mantiene al abrir rendija, mientras pueda considerarse aproximadamente lineal la función  $\alpha(y)$  en el intervalo de rendija. A medida que va teniendo importancia el segundo término de [79], de signo con-



trario al primero, la pendiente en el origen de  $B$  aumentará más lentamente que en el caso anterior.

Quando en una banda está eliminada la estructura fina de rotación, la función  $\alpha(\nu)$  sólo presenta suaves variaciones en el intervalo de rendija, con lo que hasta en [70], con considerar el primero o los primeros términos y el valor de la pendiente en el origen de  $B$ , aumenta casi proporcionalmente al cuadrado de la abertura de rendija, es decir, que la extrapolación se efectuará bastante peor con rendijas anchas. Lo que sucede, por otra parte, en este caso, es que al ser muy suaves las variaciones de  $\alpha(\nu)$ , su dispersión será muy pequeña (casi nula) y, por lo tanto, el valor absoluto de la pendiente en el origen de  $B$  será también muy pequeña [69] y puede realizarse bien la extrapolación aún empleando aberturas de rendijas relativamente grandes.

Por el contrario, cuando existe estructura fina de rotación,  $\alpha(\nu)$  tiene variaciones muy bruscas en el intervalo de rendija. En el caso ideal de que en este intervalo haya siempre numerosas líneas de rotación iguales y equidistantes, es evidente que el valor medio de  $\alpha(\nu)$  no depende de la abertura de rendija. Por lo tanto, según [74], tampoco dependerá de dicha abertura la pendiente en el origen de  $B$ . En las bandas reales, con estructura fina de rotación, no puede considerarse, en rigor, que  $\overline{\alpha(\nu)}$  no depende de la abertura de rendija; pero la variación de  $\int_b^{\overline{\alpha(\nu)}} \overline{\alpha(\nu)}^2 d\nu$  debido a esta causa es prácticamente despreciable frente al valor muy grande que, en este caso, tiene  $\int_b^{\overline{\alpha(\nu)}} \overline{\alpha(\nu)}^2 d\nu$ . Por lo tanto, según [74] la pendiente en el origen de  $B$  es muy grande y prácticamen-

te independiente de la abertura de rendija. Es decir, que el empleo de grandes rendijas no es desventajoso; pero la extrapolación presenta gran dificultad, en todo caso, debido al gran valor de la pendiente de  $B$  en el origen, que haría necesario el realizar medidas a valores extremadamente pequeños de  $pL$ .

Como resumen de este estudio del fundamento del método de medida de intensidades absolutas, podemos decir que la obtención de un valor satisfactorio de la intensidad absoluta de una banda de absorción en infrarrojo depende, en cuanto al método, de:

- 1a) Límite a que se llegue en la extrapolación de  $B$ .
- 2a) Presión total a que se somete el gas problema.
- 3a) Poder de resolución del espectrógrafo (para un mismo espectrógrafo, abertura de rendija utilizada).

En principio, extremando cualquiera de estas condiciones podríamos obtener la intensidad absoluta. En la práctica, una combinación adecuada de ellas resulta mucho más satisfactoria y es el método que nosotros emplearemos. Hasta que punto conviene extremar cualquiera de las condiciones anteriores, depende de la sustancia a estudiar y del espectrógrafo utilizado, cuestión que discutiremos en el apartado siguiente.

## C) DESCRIPCION DE LA TECNICA ADOPTADA

### a) Generalidades

Según acabamos de ver, se ha elegido como método - de medida de la intensidad absoluta de las bandas de absorción en infrarrojo de una molécula, la extrapolación, a  $pL \rightarrow 0$ , de la intensidad aparente  $B$ ,

$$B = \frac{1}{pL} \int_b \ln T_0(\nu) / T(\nu) d\nu \quad [I-80]$$

extrapolación que facilitaremos sometiendo el gas problema a una presión total suficientemente elevada, mediante un gas - extraño, no absorbente, para eliminar la estructura fina de rotación.

En vista de ello, y de los antecedentes antes expuestos, abordamos el problema de la construcción y puesta a punto de los elementos que nos permitan realizar una serie - de medidas de  $B$  a diferentes presiones parciales del gas problema y con distintas presiones totales, con la máxima sencillez y comodidad, pero que a la vez nos proporcionen suficiente exactitud.

Comenzaremos por describir a grandes rasgos las - operaciones que se precisan, para después exponer con más de - talle todos los dispositivos empleados.

En una célula apropiada, de longitud conocida, ha



de introducirse el gas problema a una presión perfectamente conocida. Una vez efectuada esta operación, se obtiene un espectro infrarrojo en la zona de la banda de absorción estudiada, en unas condiciones de operación previamente elegidas, - que den la máxima garantía para las medidas de  $T(\nu')$  (intensidad aparente transmitida) que sobre este espectro se han de realizar.

En veces sucesivas, en esa célula, ya con gas problema, se va agregando un gas inerte, que aumenta la presión total a que está sometido aquel, (con objeto, ya dicho, de ensanchar las bandas de rotación), hasta que su efecto no sea - apreciable. En cada ocasión se obtiene el correspondiente espectro.

Repetimos de nuevo los espectros de esta zona empleando la misma célula y en idénticas condiciones experimentales, pero ahora en ausencia de gas problema; en ellos podemos medir  $T_0(\nu')$  y de estas medidas calcular

$$\log T_0(\nu')/T(\nu') d\nu'$$

Representando estos valores en función del número de ondas, - estamos en condiciones de determinar por planimetría

$$\frac{1}{PL} \int_b \ln T_0(\nu')/T(\nu') d\nu'$$

para cada presión parcial y total, y de ellos, por extrapolación, deducir la intensidad absoluta de la banda estudiada.

Las magnitudes que hemos de determinar son:

Longitud de la célula.

Presión parcial del gas problema.

Temperatura del mismo.

Presión total del gas problema más el gas no absor-



bente introducido.

$T$  y  $T_0$ , intensidades aparentes transmitidas a determinada frecuencia, con y sin gas problema.

De estas magnitudes, las que esencialmente influirán en los resultados son la presión parcial del gas estudiado y la relación  $T_0/T$ . La primera depende de los aparatos empleados para el manejo de los gases. La segunda, del espectrógrafo y condiciones de operación utilizadas.

En gran parte, los elementos que hemos de emplear, dependen del gas problema y de las bandas que tratamos de estudiar. Efectivamente, la presión mínima que tendremos que medir y la longitud de las células, dependerán del gas y bandas a estudiar, ya que la medida de la relación  $T_0/T$  es extraordinariamente imprecisa cuando representa absorciones muy pequeñas, es decir, cuando se utilizan presiones parciales pequeñas o células excesivamente cortas. Con gases que tengan bandas de absorción intensas podremos utilizar pequeñas presiones parciales y células cortas, mientras que con bandas débiles tendremos que emplear presiones parciales más grandes y células más largas. Por otra parte, no tiene objeto utilizar presiones y células mucho mayores de lo necesario para obtener medidas de confianza, ya que los valores que se obtendrían servirían de muy poco en la extrapolación final. Además, para grandes absorciones los valores de  $T_0/T$  vuelven a ser imprecisos.

Ahora bien, cada banda espectral tiene un poder absorbente muy diferente, de forma que hay que preparar un sistema de medida y células que nos puedan servir en cada caso.



Igualmente, depende del gas y de la banda estudiada la presión total que será conveniente emplear, pues carecía de interés elevar esta presión cuando su efecto sea nulo.

Por último, hay que considerar el comportamiento químico del gas problema, para elegir los materiales que pueden ser empleados en su manejo, y la zona espectral en que aparecen las bandas, para preparar los elementos necesarios que permitan estudiar dicha zona.

Por las razones expuestas en la introducción, vamos a medir la intensidad absoluta de las bandas fundamentales de vibración-rotación del  $\text{SO}_2$ .

La bibliografía (31), y unos espectros obtenidos previamente, nos han proporcionado la información necesaria.

Para que las medidas tengan utilidad, hay que emplear para la banda más intensa del  $\text{SO}_2$ , con células de unos 5 cm. de longitud, presiones parciales de 1 a unos 20 tor, mientras que para las otras dos bandas, las presiones parciales necesarias pueden llegar a unos cien tor. No necesitamos grandes presiones totales, ya que, por estar muy juntas las líneas rotacionales, se llega rápidamente al límite en que el aumento de presión apenas produce efecto, pues el ensanchamiento producido por la presión, decrece rápidamente a medida que ésta aumenta (24) (25) y (26).

Los materiales utilizados no ofrecen dificultad especial, ya que el  $\text{SO}_2$  es suficientemente estable e inerte; únicamente hay que tener cuidado por su facilidad para ser absorbido.

De las tres bandas fundamentales que mediremos, -



dos aparecen en la zona transparente del Na Cl y una en la - del K Br, lo que tendremos en cuenta al preparar células etc.

A la vista de estas consideraciones, comenzamos el problema de la construcción de los elementos necesarios.

### b) Células de absorción

Son recipientes limitados por dos ventanas transparentes a la radiación infraroja de la zona espectral a estudiar, de forma que ésta las pueda atravesar, mientras parte es absorbida por la sustancia contenida en su interior.

Hemos procurado que reuniesen las siguientes condiciones:

Buena transparencia de las ventanas y tamaño adecuado, para que no intercepten la radiación utilizable por el espectrógrafo.

Cierre hermético, para poder hacer vacío antes de introducir la sustancia problema, y para soportar la presión necesaria para el ensanchamiento de las bandas de rotación.

Facilidad para medir la presión del gas contenido.

Que no reaccione ni adsorba los gases empleados.

Posibilidad de medir exactamente su longitud interna, que debe ser constante en toda la célula.

Facilidad de poder colocar la célula siempre en la misma posición en el espectrógrafo.

La buena construcción de las células para el manejo de gases es de gran importancia, especialmente, en medi-



das cuantitativas, ya que, independientemente de la calidad del espectrógrafo, los resultados obtenidos pueden quedar - limitados por las características de las mismas.

Un error cometido en la medida de la presión del gas problema por introducirse un gas extraño mientras se - llena la célula, o por haber sido adsorbido o perdido parte del gas problema cuando se realiza el espectro, variaciones en la proporción de radiación absorbida por las ventanas al colocar la célula de diferente modo cuando se obtienen los espectros con y sin gas problema, etc., llegan a falsear - bastante las medidas.

Se han construido dos células para presiones totales del orden de una atmósfera, utilizando como material tubo de vidrio (de 4,6 cm. de diámetro interno) limitado en - los extremos por las correspondientes ventanas, en un caso de Na Cl y en otro de  $\text{KBr}$ . Un esquema de este tipo de células puede verse <sup>en fig 3</sup>. Los extremos de los tubos fueron engrosados y después pulidos planos, y las ventanas pegadas por medio de glijtal (obtenido según (32) que proporciona una - buena unión. Un tubo lateral, con un cono universal y una - llave de vidrio, sirve para el llenado, y para asegurar cierres herméticos. La llave es maciza de paso fino, 1 mm. de diámetro, a fin de que el espacio muerto que representa sea despreciable frente al volumen total de la célula, ya que - el gas que queda en el encerrado al llenarse es luego introducido en la célula al añadir el gas inerte; no interesa - que sea más delgado para no impedir la rápida difusión de - los gases que dificultaría la medida de la presión, cuando,



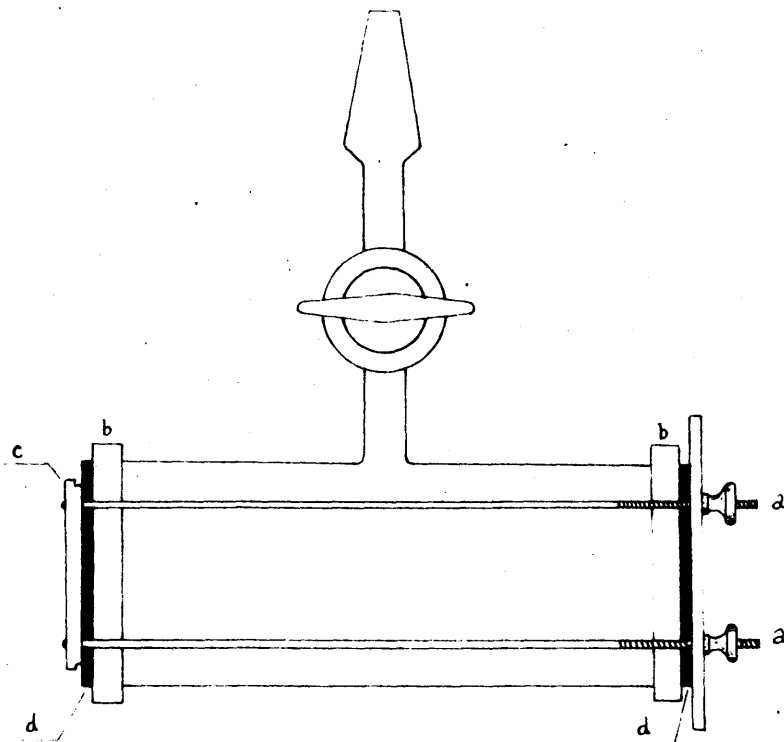


FIGURA 3 ESQUEMA DE CELULA DE VIDRIO.

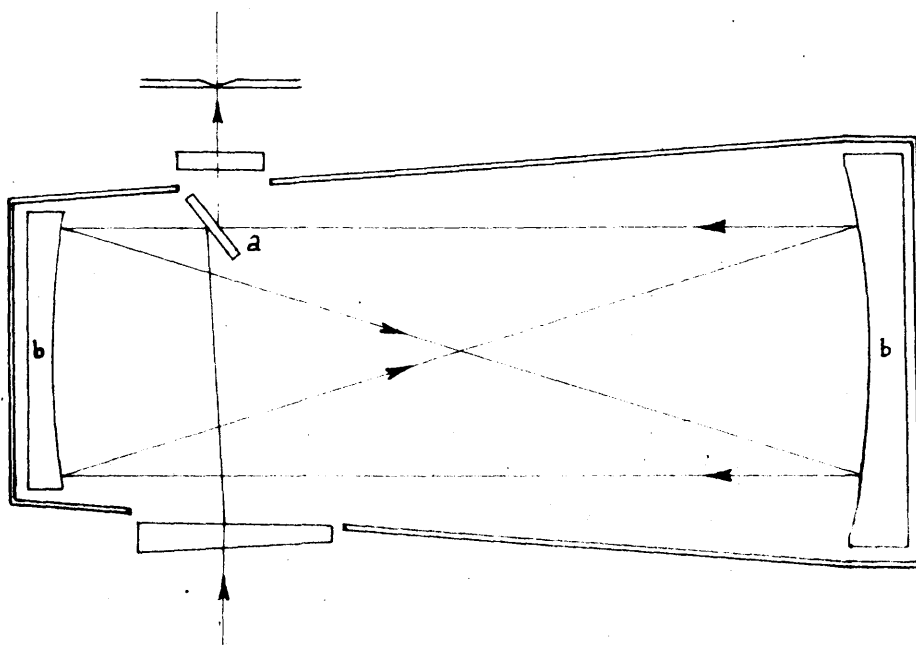


FIGURA 5 ESQUEMA DE LA CELULA DE VACUO DE CRYSTALINO.

ésta sea muy baja.

La célula va instalada en un soporte metálico, como indica la figura 3. Mediante los tornillos a se aprietan las ventanas b contra el cuerpo de la célula, a fin de que ésta pueda soportar presiones ligeramente superiores a la atmosférica. La corredera c permite colocar la célula en el espectrógrafo, siempre en la misma posición.

Las ventanas son de 6 mm. de espesor y las hemos pulido siguiendo la técnica usual. Entre ellas y la armadura metálica van colocadas sendas arandelas de goma d.

La célula con ventanas de K Br tiene una longitud constante de 8,31 cm. La célula con ventanas de Na Cl tiene una longitud de 4,95 cm., media aritmética de los valores 4,93<sub>5</sub>, 4,95<sub>5</sub>, 4,93<sub>5</sub> y 4,96<sub>0</sub> medidos en cuatro puntos simétricos.

Hemos comprobado que las células no adsorben SO<sub>2</sub>, obteniendo dos espectros, uno inmediatamente después de ser llenadas y otro a las 48 horas, que coincidieron totalmente. Asimismo, se ha comprobado que cierran herméticamente manteniendo vacío al cabo de 48 horas.

Para poder utilizar presiones hasta de diez atmósferas hemos construido una célula de latón, cuyo esquema se muestra en la figura 4. El cuerpo de la célula a, lo forma un cilindro de latón de 78 mm. de longitud, 45 mm. de diámetro interno y 7 mm. de espesor. Las ventanas b, son cristales de Na Cl tallados y pulidos en nuestro laboratorio. (Tienen 14 mm. de espesor). Estas ventanas se sujetan sobre los extremos del cuerpo de la célula mediante las caperúzas rog

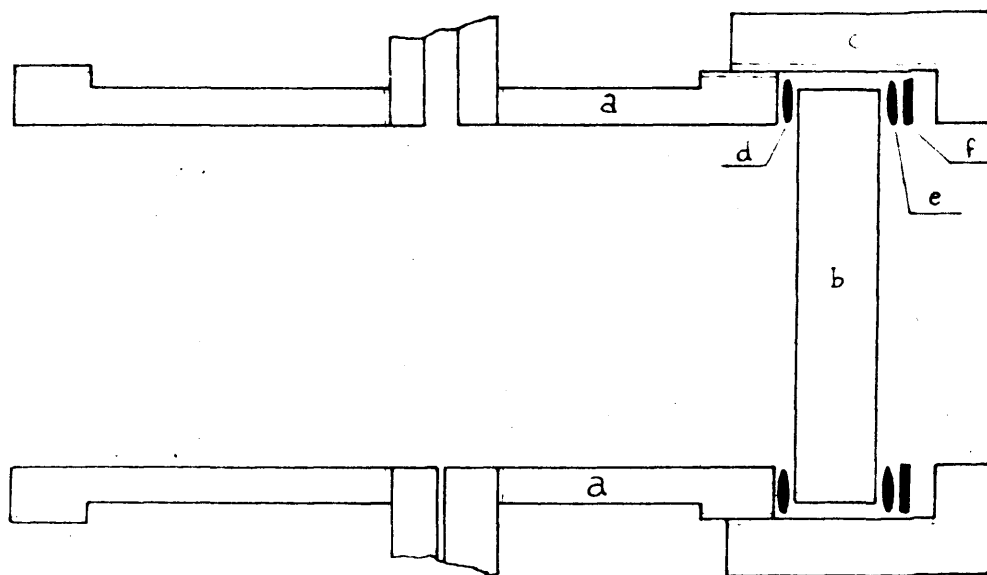


FIGURA 4. ESQUEMA DE LA CELULA METALICA.

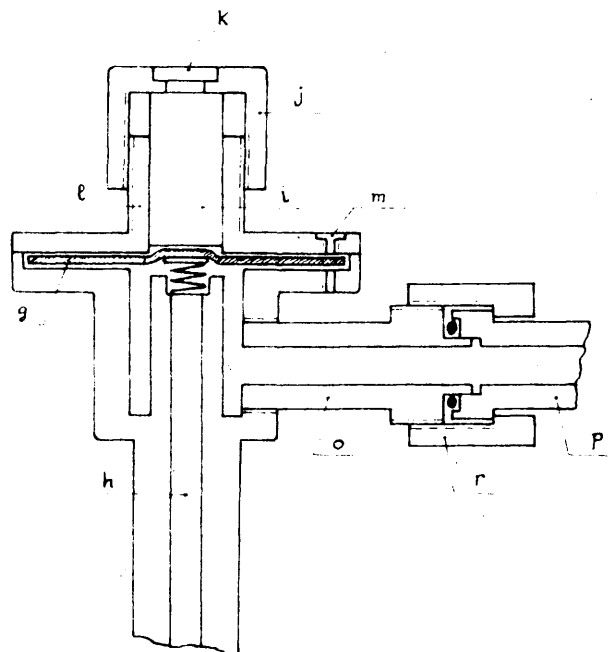


FIGURA 4a. ESQUEMA DE VALVULA DE DIAFRAGMA  
DE LA CELULA METALICA.



cadas c. El cierre hermético se asegura por medio de una arandela de goma fina d, recubierta de grasa de vacío. El cristal queda protegido por su parte exterior por otra arandela de goma e, y una tercera metálica i, esta última engrasada por su superficie en contacto con la caperuza, de forma que pueda girar esta última sin que giren arandelas y cristales.

La célula va provista de dos entradas, una, de - diámetro interno de 5 mm. para efectuar vacío, o introducir gases a baja presión. Ambas entradas van provistas de válvulas de diafragma, de las cuales una está esquematizada en - la figura 4a. El cierre lo realiza la arandela de goma g, - al obturar el tubo h, cuando es empujada por el émbolo i, - que es conducido a su vez por la caperuza roscada j, a la - que va sujeto mediante el tornillo k, roscado a izquierdas. El émbolo se desliza sin girar, por impedírselo una guía - que encaja en la pieza l. La parte superior de la válvula - se une a la inferior mediante 6 tornillos m, que presionan, al diafragma de goma entre ambas partes para hacer un cie - rre hermético.

Al subir el émbolo, un muelle mantiene al diafragma separado, aun cuando en la célula exista un vacío elevado. (Este muelle no es necesario en la válvula para presión, ya que el gas que entrase a mayor presión que la atmósférica separaría fácilmente la arandela, una vez subido el émbolo). Por último, el tubo lateral de salida o, encaja con - una pieza complementaria p, existente en los aparatos a los que se quiere unir la célula, con la que hace una junta hermética por medio de una arandela de goma, y la tuerca r, -



que presiona ambas piezas.

La puesta a punto de esta célula ha sido muy laboriosa hasta conseguir un cierre perfectamente hermético, en particular para alta presión; pequeños poros en el latón empleado, defectos en la clase de goma utilizada para las arandelas, y una colocación ligeramente imperfecta, de las ventanas de NaCl hacen que tenga pérdidas apreciables en varias horas.

Para obtener el espectro completo del  $\text{SO}_2$ , de forma que aparezcan los sobretonos y tonos de combinación y que las bandas fundamentales presenten una intensa absorción, - que nos permita delimitar sus extremos con precisión, hemos empleado una célula de la casa Perkin-Elmer, de 100 cm. de camino óptico, cuyo esquema representamos en la figura 5. Un espejo plano a, montado en el interior de la célula, y que pueda girarse desde el exterior hasta conseguir la máxima transmisión, y dos espejos cóncavos esféricos b, montados en los extremos, hacen que, por reflexión, el camino óptico sea de 100 cm. mientras que la distancia transversal es de 10 cm. lo que permite colocar la célula en posición adecuada en el espectrógrafo. Esta célula es de aluminio fundido, con tapas sujetas por tornillos a los extremos, y arandelas roscadas, que sujetan las ventanas de NaCl. Lleva, además, una caperuza roscada, para permitir el movimiento del espejo plano; y, dos tubos de 0,25, pulgadas, también roscados al cuerpo de la célula, para entrada y salida de gases.

La puesta a punto de esta célula, hasta lograr un



cierre hermético en todas sus partes, se ha conseguido, después de numerosas pruebas, mediante arandelas de plástico y grasa de vacío en las tapas, y con apiezon (sealing compound Q) en las ventanas de NaCl.

### c) Instalación de vacío.

Para el manejo adecuado de gases hemos construido la instalación de vacío representada en esquema en la figura 6. Dicha instalación consta de dos partes: la A, destinada al manejo de gases en general y la parte B para manejo exclusivo del  $\text{SO}_2$ .

Mediante una bomba rotatoria de aceite, no representada en la figura, y la bomba de difusión de mercurio, provista de un gran matraz de vacío previo,  $a_1$ , puede hacerse un vacío elevado en toda la instalación. El tubo de descarga E, alimentado por un carrete Ruhmkorff permite conocer cualitativamente el grado de vacío alcanzado. Como es lógico se ha comprobado periódicamente el cierre hermético de toda la instalación, cerciorándose de que el vacío se conserva en cada una de sus partes durante varias horas.

Para efectuar el calibrado del espectrógrafo, se caloca una célula, provista de llave y cono macho, en uno de los conos universales  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $c_4$  y en uno de los otros conos un matraz, provisto también de llave y cono, almacenador del gas correspondiente. ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{NH}_3$ ...) Una vez efectuado el vacío en la zona A del aparato y en la célula, se abre la llave del matraz almacenador de gas y se llena la

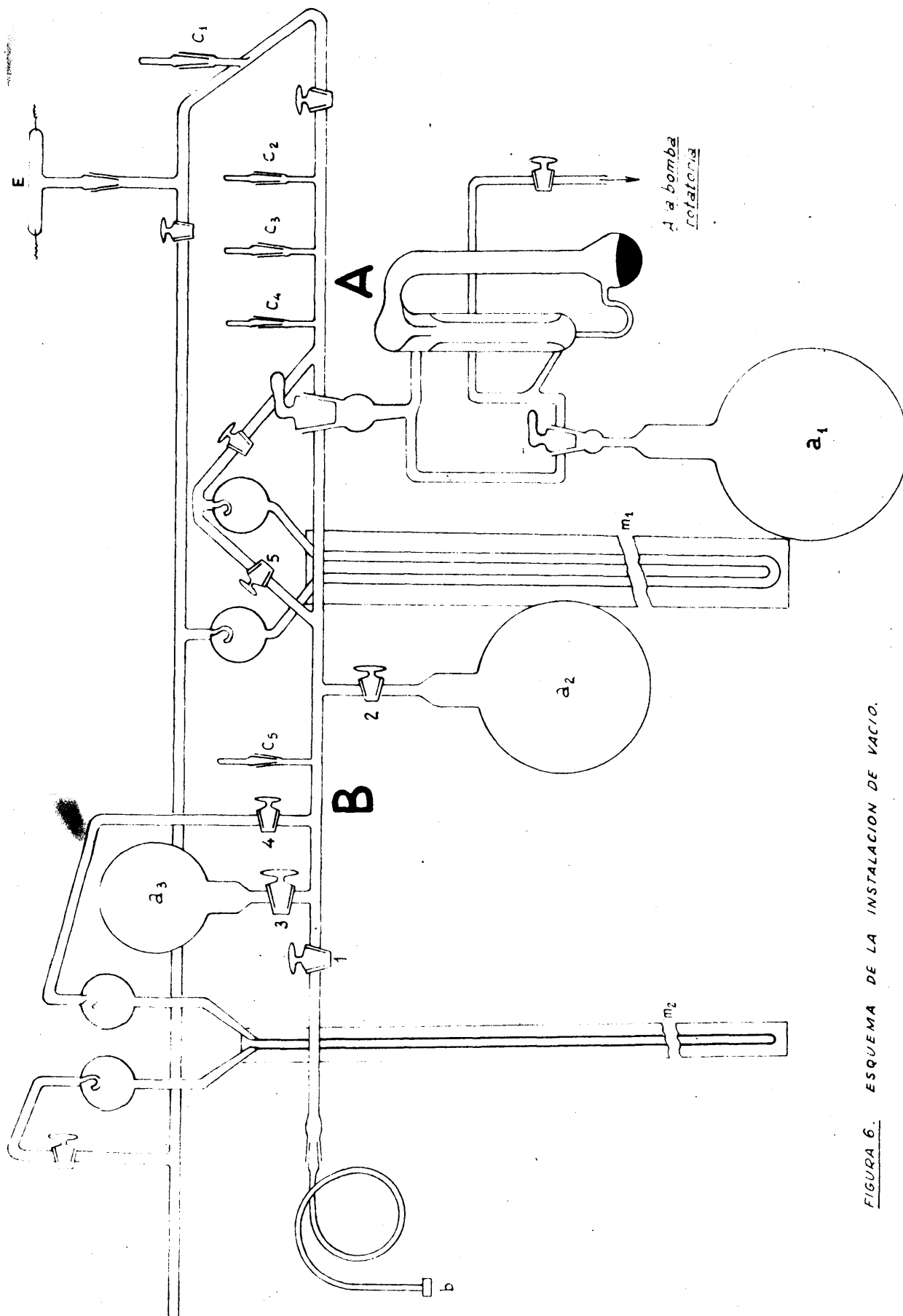


FIGURA 6. ESQUEMA DE LA INSTALACION DE VACIO.



célula hasta la presión deseada, que se lee en el manómetro, de mercurio  $m_1$ . Dicho manómetro está formado por un tubo de vidrio en forma de U, de 8 mm. de diámetro interno y longitud suficiente para poder llegar a medir presiones ligeramente superiores a la atmosférica. El llenado del manómetro se hizo, una vez perfectamente limpios los tubos, por destilación directa de mercurio previamente bidestilado. La altura de los meniscos se determina por lectura directa en una escala graduada en milímetros y adosada al manómetro. La cámara barométrica del manómetro puede ponerse en comunicación con las bombas de vacío, para evacuarla periódicamente y estar así seguros de que en ella existe un vacío adecuado, que se puede comprobar mediante el tubo de descarga E.

Para la medidas de pequeñas presiones utilizamos el manómetro  $m_2$ , de ftalato de butilo, que permite realizar medidas hasta 100 tor. Análogamente al manómetro de mercurio, su cámara barométrica puede ponerse en comunicación con las bombas de vacío, para evacuarla periódicamente, y con el tubo de descarga E. La altura de los meniscos se determina también por lectura directa en una escala graduada en milímetros. El diámetro interno del tubo de vidrio que forma este manómetro es sólo de 2 mm. a fin de evitar en lo posible la absorción de  $SO_2$ , que se ha podido observar cuando se emplean tubos de unos 7 mm. de diámetro, con los que el equilibrio en las dos ramas, para hacer la lectura, estaba perturbado por la continua absorción del  $SO_2$  en una de ellas. Por otra parte el  $SO_2$ , disuelto en el ftalato de butilo, se desorbe lentamente, por lo que se tarda mucho tiempo en obtener después



un vacío elevado. Empleando tubos de 2 mm. de diámetro hemos eliminado prácticamente estos inconvenientes. La pequeña densidad del ftalato de butilo (1,05), hace que la sensibilidad de este manómetro sea unas 13 veces mayor que la del de mercurio. La precisión alcanzada, con este manómetro en la medida de presiones del orden de 10 tor, es superior, al 1 en 200, suficiente para nuestros fines, habida cuenta de que la precisión en la medida de la magnitud

$$\int_b \ln \frac{T_0}{T} dv$$

que influye en igual forma en el resultado, es como luego veremos bastante menor.

El matraz  $a_2$ , de 3 litros de capacidad, soldado a la parte B de la instalación, sirve para almacenar el  $SO_2$ , previamente purificado, a la presión inicial aproximadamente de 1 atm. El matraz  $a_3$ , de 1/2 l de capacidad, sirve también para almacenar  $SO_2$  pero a menores presiones.

Las células de vidrio, así como la célula Perkin-Elmer de 100 cm. de camino óptico, pueden unirse a la parte B de la instalación mediante el cono universal  $c_5$ . La célula metálica para alta presión, puede conectarse con la instalación de vacío por la pieza  $b$ , que por una parte, como se describió en la pag. 73 hace cierre hermético con la válvula de vacío de la célula, mediante una junta de goma y tuerca de presión; y por otra va soldada a un tubo de cobre de 35 cm. de longitud, y en forma de espiral, para dotarlo, de flexibilidad. Este tubo se une a la instalación de vacío por medio de un cono metálico unido con piceína a una hembra de vidrio. La llave 1 permite aislar todo este conjunto



del resto del aparato.

Para llenar la célula de  $\text{SO}_2$ , a una presión determinada, una vez conseguido un buen vacío, se aísla la zona B, juntamente con la célula y el manómetro apropiado para la medida de la presión que queremos emplear, del resto del aparato, mediante el cierre de las llaves adecuadas. Ahora podríamos permitir la salida del  $\text{SO}_2$  del matraz  $a_2$  a través de la llave 2 a toda esta zona, salida que regularíamos por la presión que fuese marcando el manómetro, de forma que, alcanzada la presión buscada, cerraríamos de nuevo la llave 2 y una vez medida la presión existente en la célula, cerraríamos su válvula de entrada, con lo que habríamos efectuado la operación. Este procedimiento requiere operar con gran cuidado, especialmente cuando las presiones deseadas son pequeñas, pues la regulación de salida del  $\text{SO}_2$ , almacenando en el matraz  $a_2$  a presiones mucho mayores, no es sencilla. Por otra parte, interesa llenar la célula a presiones poco diferentes de las elegidas, para que las medidas con ellas efectuadas sean de la máxima utilidad. Teniendo en cuenta esto, y una serie de razones más que iremos viendo, decidimos utilizar el siguiente procedimiento:

Se llena el matraz  $a_3$  de  $\text{SO}_2$ , a una presión aproximadamente  $3/2$  de la máxima que pensemos utilizar en una serie de medidas. Una vez conectada la célula y hecho el vacío, como hemos visto antes, se abre la llave 3 de dicho matraz, de forma que el  $\text{SO}_2$  se expanda libremente a la zona B, célula y manómetro. La presión final es la deseada, pues la



relación de volúmenes inicial y final es aproximadamente  $2/3$ . Una vez llegados al equilibrio, se cierra la célula y el matraz  $a_3$ , que queda lleno y dispuesto para otra operación; en la cual, por lo tanto, llenaremos la célula con gas a una presión igual a unos  $2/3$  de la anterior. Así obtenemos una serie de medidas con una distribución de presiones regulada, de forma que la diferencia de valores entre cada dos, va disminuyendo a medida que éstas van siendo más pequeñas.

El procedimiento es sencillo y no requiere cuidados especiales, y la distribución de presiones es justamente la que nos interesa, ya que por obtener el resultado final de la intensidad absoluta, por medio de una extrapolación a presión cero, los valores obtenidos con presiones pequeñas son los de máximo interés, y deben estar más agrupados. Por otra parte, como veremos a continuación, este procedimiento facilita además la medida de la presión.

#### d) Medida de la presión parcial.

La medida de presiones mayores de 10 tor con precisión superior al 1 en 200, suficiente para nuestros fines, no presenta ninguna dificultad y puede hacerse por lectura directa en el manómetro de ftalato de butilo. Solamente la medida de las presiones más pequeñas requiere una atención especial.

Como acabamos de ver, para introducir el gas en la célula dejamos simplemente expansionar el gas desde el ma --



traz  $a_3$  a un volumen final, formado por dicho matraz y la zona B juntamente con la célula y manómetro empleado. El matraz  $a_3$  quedará lleno a idéntica presión que la célula, y dispuesto para una nueva operación.

Por consiguiente, sólo necesitamos medir la presión inicial  $p_1$ , máxima de una serie de determinaciones. Las presiones finales sucesivas,  $p_2$ ,  $p_3 \dots$  las calculamos a partir de la relación

$$p_1 v = p_2 V ; p_2 = p_1 \frac{v}{V} \quad [1-81]$$

siendo  $v$  el volumen inicial y  $V$  el final.

$p_2$  vendrá dada con tanta precisión como  $p_1$  porque la relación de volúmenes la podemos conocer con mucha mayor precisión. Este valor  $p_2$  será la presión inicial de la próxima medida; así repetimos el proceso unas 6 veces hasta llegar a las presiones más pequeñas empleadas (unas 10 veces menores que las iniciales). Este procedimiento para determinar las presiones sucesivas en una serie de medidas presenta las siguientes ventajas.

Sólo hay que medir una presión con máximo cuidado, la primera; lo que efectuaremos con toda clase de garantías: seguridad de ausencia de aire, cierres herméticos, minuciosidad en las lecturas, corrección de temperatura de la altura de la columna barométrica, etc.

Esta presión que se mide es la mayor, y por tanto la que podemos determinar con mayor precisión. (Se hacen despreciables los errores tales como el de capilaridad, difíciles de evitar en la lectura directa de pequeñas presiones).



La presión la necesitamos conocer como medida de la cantidad de moléculas de  $\text{SO}_2$  contenidas en la célula, - en cada experiencia. Ahora bien, el procedimiento utilizado puede no darnos la presión real, debido a variaciones de temperatura, o a que el gas no cumpla las leyes de los gases perfectos; pero sí nos dará exactamente la proporción de moléculas. Efectivamente, la relación [81] siempre que el gas sea homogéneo, es rigurosamente exacta, si  $p_1$  y  $p_2$ , en lugar de presiones, representan valores proporcionales al número de moléculas. Estas medidas son, por consiguiente, más directas; no necesitamos ninguna corrección para que sean comparables. Obtenemos en definitiva mayor exactitud y sencillez. Así por ejemplo sólo necesitaremos determinar en la primera medida la temperatura del gas, difícil de conocer si no tomamos apreciables precauciones (al expandirse el gas en el vacío se enfría y es necesario esperar bastante tiempo para que adquiriera la temperatura ambiente, única que estamos en condiciones de medir). Asimismo sólo nos tenemos que preocupar, en la primera medida, de calcular el número de moléculas por unidad de volumen (que es lo que en realidad nos interesa) en función de la presión y de la temperatura, sin necesidad de conocer hasta qué punto el gas cumple para otros valores la ecuación de estado que apliquemos. Por otra parte no tenemos que preocuparnos de forma excesiva en evitar que haya o se introduzca aire durante la operación de llenar las células, excepto, desde luego, en la primera medida, ya que la presión parcial de  $\text{SO}_2$  no variará por ello, con tal que la mezcla



de gases sea homogénea. Si en cada ocasión midiésemos la presión, uno de estos incidentes tendría molestas consecuencias sobre todo si el error cometido por ello no era suficientemente grande para poder darnos cuenta, con seguridad, de que la presión estaba mal determinada.

Con este procedimiento, de una sola medida de presión (la primera) calculamos unos seis valores de las presiones sucesivas. Por lo tanto, la relación de volúmenes la hemos de conocer con una precisión aproximadamente diez veces superior a la deseada para las presiones. Como veremos, esto no supone grandes dificultades.

La medida de una sola presión a partir de la cual obtenemos los demás valores, ciertamente es expuesta. Un error en ella afectaría en el mismo grado a todos los demás valores. Ciertamente que, justamente por hacer sólo una medida, podemos tomar una cantidad grande de precauciones. No obstante, en cada operación se ha hecho la correspondiente lectura de presión, de forma que la concordancia de valores con la calculada, dentro del límite de sensibilidad de las medidas, aseguran la exactitud de la primera lectura. Incluso, si fuese necesario, permitiría efectuar una corrección con suficiente garantía. Este contraste no sirve para determinar si en la primera medida el  $\text{SO}_2$  llevaba algún gas extraño. En previsión de ello, el valor de la intensidad absoluta de una banda no ha sido determinada nunca a partir de las medidas de una serie única, sino de dos o más series, empleando muestras diferentes de  $\text{SO}_2$ . Los valores de las presiones se van alternando, en las distintas series, de manera que es fácil detec



tar un error sistemático, pues entonces los valores de una serie quedarían por encima de los de la otra.

Otra posible causa de error puede ser una mala - difusión, de forma que el gas en el matraz  $a_3$  no fuese homogéneo, en cuanto a su temperatura, con el de la zona B y célula, debido al enfriamiento que sufre en la expansión. Para facilitar la difusión, la llave en el matraz  $a_3$  es de paso grande y hueca. En todo caso la homogeneidad se consigue al cabo de cierto tiempo.

A nuestro juicio, solo una causa podría invalidar este procedimiento de medida; que el gas fuese apreciablemente adsorbido en alguna parte del aparato durante el tiempo empleado en la operación de llenado de la célula. - En este caso, para obtener medidas seguras, deberíamos esperar, en cada operación, a que se llegase a un equilibrio para determinar después la presión con la precisión deseada. El procedimiento por nosotros empleado, seguiría sirviendo, incluso, en ese caso, si la cantidad de gas adsorbida es proporcional a la presión, sin más que medir la relación de volúmenes con el gas problema.

Efectivamente, la relación [81] se convertiría en

$$p_1 v = p_2 V + p_2 k$$

donde  $p_2 k$  representa la cantidad adsorbida, proporcional a la presión. Por tanto

$$p_2 = \frac{v}{V+k} p_1$$



y todo pasaría como si el volumen final de la relación [81] se viene incrementado en un "volumen de adsorción".

Sabemos que el  $\text{SO}_2$  es absorbido por el ftalato de butilo, pero en cantidades despreciables y desde luego no - afecta a la precisión de las medidas, como se puede ver com probando que las presiones calculadas concuerdan perfecta - mente con las medidas.

Determinación de la relación de volúmenes..- Para determinar esta relación solo necesitamos medir la presión inicial y final en una expansión. No presenta serias difi - cultades obtener esta relación con la precisión deseada (su perior al 1 en 2.000).

Los manómetros permiten, con ciertas precauciones (por ej., el uso del catetómetro) obtener medidas bastante precisas de las presiones. No obstante, por lectura directa podemos obtener la precisión deseada, empleando presiones - superiores a 50 tor. y realizando una serie de expansiones. Tenemos que tener en cuenta que la relación de volúmenes - buscada no es constante, debido a que el volumen final con - siderado varía con la presión, al variar el volumen libre - de la rama de manómetro empleada. Podríamos hacer una cali - bración, de una vez para siempre, calculando la relación de volúmenes en función de la presión. Nosotros hemos empleado el procedimiento que describimos a continuación, y con el - que evitamos tener que medir presiones pequeñas.

Si llamamos  $V_0$  al volumen dispuesto para la expan sión (ramas del manómetro equilibrado y aparato en vacío) -



al realizarse ésta, el  $V$ , volumen final ocupado por el gas - aumenta respecto a  $V_0$  en el que deja libre el líquido manométrico al descender. Este volumen puede calcularse fácilmente.

El manómetro es un tubo en U de igual diámetro en sus dos ramas, de forma que si la presión es  $p_2$ , medida en cm. de líquido manométrico, el menisco de la rama en contacto con el gas habrá descendido  $1/2 p_2$  cm. Si  $c$  es el volumen de 1 cm. de tubo manométrico, tendremos que el volumen buscado es  $1/2 c p_2$ .

Así, la relación [81] la podemos poner

$$V p_1 = \left( V_0 + \frac{1}{2} c p_2 \right) p_2 \quad [I-82]$$

Se pueden determinar por calibración  $c$  y  $V$  (volumen del matraz  $a_3$ ) con lo que la relación  $V_0/V$  que es constante e independiente de la presión, la podemos calcular de [82] midiendo las presiones inicial  $p_1$  y final  $p_2$  en una expansión.

$$\frac{V_0}{V} = \frac{p_1}{p_2} - \frac{1}{2} \frac{c}{V} p_2 \quad [I - 83]$$

No es necesario que la sección del tubo manométrico sea rigurosamente constante, ya que el valor de  $1/2 c/V p_2$  en [83] es siempre mucho menor que  $p_1/p_2$ .

Conocida la relación  $V_0/V$  que se obtiene, como ya dijimos, como valor medio de numerosas medidas, puede calcularse en cada caso  $p_2$  despejándola de [82] y midiendo la presión inicial  $p_1$ .

Como  $1/2 c p_2$  (corrección de volumen) es muy pequeña frente a  $V_0$  -en nuestro caso menor que el 1 en 300- se -



puede sustituir  $p_2$ , en el término de corrección de [82] por su valor sin corregir,  $p_1 v/V_0$ , que no diferirá de su verdadero valor en más del 1 en 300. Con esto la ecuación [82] se transforma en

$$p_1 v = p_2 V_0 + \frac{1}{2} c \left[ \frac{v}{V_0} \right]^2 p_1^2$$

y despejando  $p_2$

$$p_2 = \frac{v}{V_0} p_1 - \frac{1}{2} \frac{c}{v} \left[ \frac{v}{V_0} \right]^3 p_1^2 \quad [\text{I} - 84]$$

Empleando esta ecuación el error cometido en el cálculo de  $p_2$  es menor que el 1 en 40.000.

El volumen  $v$  del matraz  $a_3$  (donde se almacena el  $\text{SO}_2$  que se va a expandir) se determinó por calibración con agua destilada, resultando:

$$v = 576,27 \text{ cc.} \quad [\text{I} - 85]$$

El volumen por centímetro de tubo manométrico de ftalato de butilo,  $c$ , se determinó por calibración con mercurio destilado, obteniendo

$$c = 0,0278 \text{ cc/cm} \quad [\text{I} - 86]$$

Para determinar la relación  $v/V_0$  se empleó en la expansión el mismo  $\text{SO}_2$  a presiones máximas de 75 tor. (100 cm. de ftalato de butilo) para las cuales se comporta prácticamente como un gas perfecto (33). Las presiones se leyeron directamente con una lupa, con lo que el error cometido es menor del 1 por mil.



La relación  $v/V_0$  varía en la célula empleada; para cada célula se han realizado unas ocho determinaciones, calculando después los valores medios. Así hemos obtenido - para las células utilizadas los siguientes valores:

Célula de vidrio y cristales de NaCl

$$v/V_0 = 0,702_3 \quad [I - 87]$$

con lo que, teniendo en cuenta los valores de  $v$  y de  $c$  dados en [35] y [36] la fórmula [34] puede escribirse

$$p_2 = 0,702_3 p_1 - 8,4 \cdot 10^{-6} p_1^2 \quad [I - 88]$$

donde las presiones  $p_1$  y  $p_2$  están expresadas en cm. de ftalato de butilo.

Célula de vidrio y cristales de BrK

$$v/V_0 = 0,647_2 \quad [I - 89]$$

análogamente al caso anterior resulta:

$$p_2 = 0,647_2 p_1 - 6,6 \cdot 10^{-6} p_1^2 \quad [I - 90]$$

Célula metálica

$$v/V_0 = 0,653_1 \quad [I - 91]$$

$$p_2 = 0,653_1 p_1 - 6,7 \cdot 10^{-6} p_1^2 \quad [I - 92]$$

Con las ecuaciones (88), (90) y (92), podemos calcular las presiones parciales de  $SO_2$  en una serie de medidas, con sólo determinar experimentalmente la presión ini-



cial de la serie.

### e) Medida de la presión total

Una vez llena la célula a utilizar con  $\text{SO}_2$ , a una presión bien determinada, tenemos que introducir un gas no absorbente que elimine la estructura fina de rotación de la banda.

Para presiones totales inferiores a una atmósfera, emplearemos aire como gas inerte y la misma instalación de vacío para realizar la operación de llenado y medida de la presión total. Esta presión no es necesario conocerla con precisión (el 1 en 20 es suficiente).

Colocada la célula en el cono 5 (Fig. 6) se hace vacío en todo el aparato y se permite después la entrada de aire a la zona B y al matraz  $a_1$  (de 4 litros) hasta una presión  $p_1$  ligeramente superior a la que deseamos utilizar. Esta presión es siempre bastante mayor que la del  $\text{SO}_2$ , contenido en la célula. Al abrir la llave de ésta el aire penetra en ella hasta alcanzar una presión  $P$  de equilibrio, inferior a  $p_1$  y que se lee en el manómetro de mercurio. En la práctica se cierra la llave de la célula un poco antes de que se alcance esta presión  $P$  a fin de evitar que el  $\text{SO}_2$  contenido en la célula se difunda hacia el exterior. Durante este proceso se introduce en la célula el  $\text{SO}_2$  que había quedado en el paso de la llave al llenar la célula con dicho gas. Para disminuir el error con ello producido, hemos



utilizado llaves de paso pequeño, de forma que su volumen - (0,03 cc.) es despreciable frente al de la célula (de unos 150 cc.) Este insignificante error es, por otra parte, de signo contrario al que pudiera producirse por una ligera di fusión del  $\text{SO}_2$  hacia el exterior.

Para someter el  $\text{SO}_2$  a presiones totales mayores - que la atmosférica, hemos utilizado nitrógeno como gas iner te y se ha montado una instalación cuyo esquema está repre- sentado en la figura 7. Una bala comercial de nitrógeno, B, está conectada a través del manorreductor,  $m_1$ , con otra ba- la más pequeña, b, (de unos 10 litros) provista de un manó- metro de resorte,  $m_2$ . Esta bala se puede conectar con la cé- lula metálica a través de la llave 1 y de la pieza de unión  $p_1$ , análoga a la descrita en la pág. 73 (Figura 4a). La ba- la b puede también conectarse con el manómetro de mercurio,  $m_3$  a través de la llave 2 y la pieza  $p_2$  de unión vidrio-me- tal. Esta pieza está detallada en el recuadro de la figura, 7. Como puede verse, el cierre se efectúa por presión del - extremo esmerilado del tubo de vidrio contra una arandela - de goma.

Los tubos de unión son capilares de cobre y las - llaves son de latón de tipo aguja

La zona de colocación de la célula se ha protegi- do con una fuerte tela metálica, para evitar accidentes en caso de explosión, por rotura de alguna de las ventanas de  $\text{NaCl}$ . Para llenar la célula metálica (que ya contiene  $\text{SO}_2$  a una presión determinada) con nitrógeno, se conecta ésta por

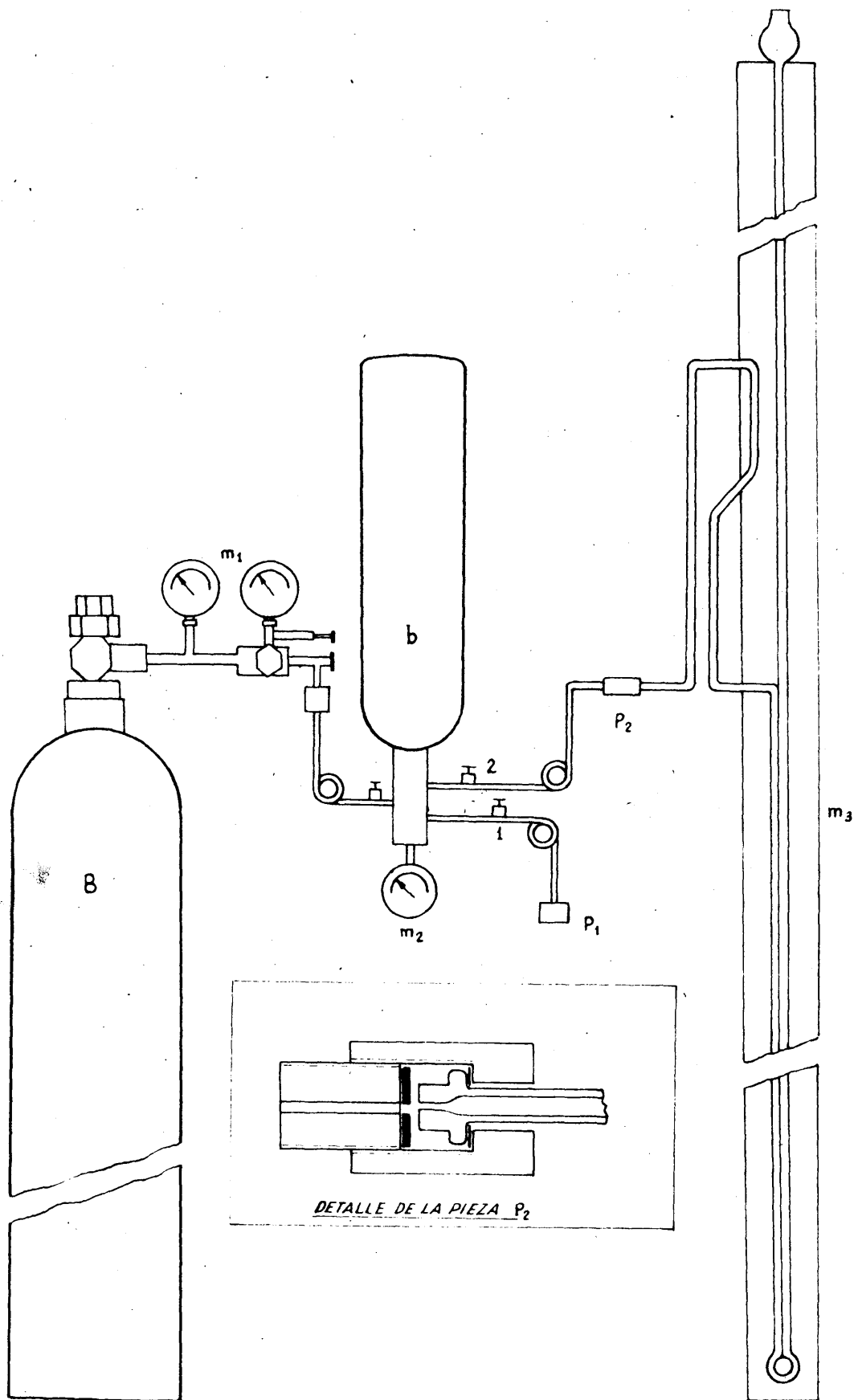


FIGURA 7. INSTALACION DE PRESION.



su válvula capilar a la pieza  $p_1$ . Se llena la bala b con nitrógeno, procedente de B, a una presión aproximadamente igual a la que deseamos utilizar. A continuación se abre la llave l y la válvula de la célula, con lo que ésta se llena de nitrógeno, hasta una presión ligeramente inferior a la que había en la bala b. Esta presión se lee en el manómetro de resorte,  $m_2$ , previamente calibrado frente al manómetro de mercurio  $m_3$ . La difusión del  $SO_2$  hacia el exterior es despreciable porque esta operación se realiza en un tiempo muy corto y además los tubos de unión son todos capilares.

#### f) Elección de variables en el espectrógrafo

Las células de absorción y los dispositivos para la medida de presión, que hemos descrito, se han proyectado y construido de forma que las medidas con ellas realizadas tengan mayor precisión que la que nos pueda dar el espectrógrafo. Este, por el contrario, tiene unas características determinadas y a las que tendremos que someternos. Sin embargo, como ya vimos, nuestro espectrógrafo tiene cuatro variables de operación que permiten mejorar alguna de sus características. Estas variables son: Velocidad de registro, velocidad de respuestas, Abertura de rendija, amplificación.

Velocidad de registro. De ella depende el tiempo que debemos emplear para obtener un espectro; pero a la vez determina la velocidad de respuesta mínima que podemos dar



al sistema de amplificación, para que se ajuste con fidelidad a las señales dadas por el termopar. Veremos a continuación que esta velocidad de respuesta nos interesa que sea tan pequeña como sea posible, con objeto de obtener mayor precisión en las medidas de  $T$  y  $T_0$ . Por ello decidimos utilizar la velocidad de registro más lenta de que disponemos (la señalada con el nº 4). Con esta velocidad emplearemos cuatro veces más tiempo para obtener un espectro que el que emplearíamos utilizando la velocidad más rápida (velocidad de registro nº 1). Por otra parte, una velocidad de registro más lenta, puesto que el tambor registrador va siempre a igual velocidad, se traduce en una gráfica del espectro con las abscisas (escala de frecuencias) más amplificadas, lo cual también nos supone alguna ventaja.

Velocidad de respuesta. Como anteriormente indicamos, la velocidad de respuesta fija el valor absoluto del ruido del espectrógrafo, que a su vez es el factor límite que determina la precisión con que conoceremos  $T$  y  $T_0$ . El ruido es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de respuesta. Nos interesa, por lo tanto, que éste sea lo más grande posible. Ahora bien, como hemos dicho, un tiempo de respuesta elevado puede ser causa de que la señal amplificada no siga con fidelidad a la generada por el detector, lo que supone una fuente grave de error. Por ello hemos elegido como velocidad de respuesta la marcha con el nº 3, con la que el ruido del espectrógrafo equivale a una señal de  $3 \cdot 10^{-9}$  voltios, que como veremos está en el límite de sensibilidad que imponen otras causas de error. No



hemos elegido la marcada con el nº4 que es la más lenta de - que disponemos, porque, aunque con ella el ruido quedaría re - ducido dos o tres veces, el tiempo de respuesta es nueve ve - ces mayor. Hemos comprobado por comparación con espectros he - chos con tiempos de respuesta mucho más breves que en zonas en las que la transmisión varía rápidamente el espectrógrafo no sigue con fidelidad estas variaciones (aun empleando la - velocidad de registro más lenta) cuando se utiliza una velo - cidad de respuesta 4.

Abertura de rendija. La abertura de rendija, en - primer lugar, determina la intensidad de radiación que inci - de en el detector y por tanto la magnitud de la señal que és - ta genera, que es proporcional al cuadrado de la anchura de rendija. Dicha señal, junto con el valor del ruido, (fijado al elegir la velocidad de respuesta) nos determina el error mínimo absoluto, de  $\ln T/T_0$ , que es una de las magnitudes - fundamentales que tenemos que medir. Como  $\ln T_0/T$  es, con - muy buena aproximación, proporcional a la presión del gas - problema, la relación señal a ruido limita, en último térmi - no, las presiones más pequeñas que podemos emplear. Por otra parte, también hemos visto (pág. 63) que la tangente en el - origen de B, como función de  $pL$ , depende de la anchura de - rendija, de forma que cuando ésta tiende a cero también lo - hace la tangente y con ello la extrapolación es más sencilla y exacta. La dependencia entre el valor de la tangente y la anchura de rendija varía según el tipo de banda estudiada; - hemos visto que, en principio, se puede esperar como máximo que sea proporcional al cuadrado de la anchura de la rendija



aunque normalmente su influencia suele ser mucho menor, incluso puede ser nula. Así pues, aun en el caso más desfavorable esto es, cuando el valor de dicha tangente es proporcional - al cuadrado de la anchura de rendija, como las presiones utilizables son, en principio, inversamente proporcionales a dicho cuadrado, los dos efectos se compensarán y en cualquier caso obtendríamos valores de  $B$  igual de próximos al valor verdadero de la intensidad absoluta. Por lo tanto será conveniente, en general, emplear rendijas anchas.

Ahora bien, hay que tener en cuenta que la precisión con que podemos conocer  $\ln T/T_0$  viene limitada por el ruido, sólo cuando la energía transmitida es pequeña (rendija estrecha) puesto que el error de ruido es constante y no depende de dicha energía. Al utilizar rendijas más anchas, llega un momento en que el error de ruido deja de tener importancia, porque es superado por otros errores, que son aproximadamente proporcionales a la energía transmitida. Entonces ya no se consigue prácticamente ninguna mejora en la precisión de  $\ln T_0/T$  al abrir rendija.

Las principales causas que producen errores aproximadamente proporcionales a la energía transmitida son:

Inestabilidad de la fuente luminosa.

Inestabilidad de la amplificación.

Falta de linealidad en el detector y de la amplificación.

Desviación del cero (proporcional a anchura de rendija).

Cada una de estas causas puede hacer que el valor,



de  $T_0/T$  tenga un error relativo del 1%. De acuerdo con ello, hemos decidido utilizar una anchura de rendija que proporcione una relación media ruido señal de un 1%, de forma que no sea la causa que limite las medidas con presiones más pequeñas. El empleo de rendijas más anchas no supondría ninguna ventaja a este respecto, y haría, sin embargo, más difícil la extrapolación, por aumentar el valor de la pendiente en el origen de B.

Para determinar la anchura de rendija, en cada caso la abriremos hasta que la energía media transmitida en la zona que nos interese origine una señal equivalente a unos  $3 \cdot 10^{-7}$  voltios. Como el ruido, según hemos visto, vale  $3 \cdot 10^{-9}$  V. obtendremos así el valor antes indicado del 1 % en la relación ruido-senal.

Amplificación.— Su valor no influye en la precisión de la determinación de T y  $T_0$ , sino en la amplitud con que viene registrado en el espectro. A fin de facilitar las medidas sobre el mismo, interesa que la amplificación sea lo más grande posible. Por ello, fijada ya la rendija, pondremos una amplificación tal que las señales mayores que registremos en aquel espectro utilicen juntamente toda la anchura del tambor registrador.

Precauciones en la obtención de espectros: Brevemente vamos a considerar las principales causas de error en la medida de  $T_0/T$  y las precauciones que tomaremos para evitar algunas de ellas.

En los párrafos anteriores hemos considerado el error debido al ruido del detector que, con rendijas pequeñas, es sin duda fundamental, y que evitamos, en lo posible



utilizando rendijas suficientemente anchas.

Otra causa de error es la luz falsa, que es la luz difusa de diferente frecuencia a la que se trabaja, que llega al termopar. Ella constituye un problema en numerosos tipos de espectrógrafos y es la mayor causa de error en las medidas de intensidades. En nuestro caso, con el modelo de espectrógrafo utilizado de doble paso, la luz falsa es despreciable (menor de 0,1 %).

Entre las causas de error antes mencionadas, la falta de linealidad del detector y amplificador, es característica del espectrógrafo y nada podremos hacer para evitarla. Se ha comprobado que su valor es menor del 1 por 100. En las bandas de poca absorción (presiones pequeñas) que son las más difíciles de medir y a su vez las más importantes para la extrapolación, produce poco error la falta de linealidad, ya que afecta por igual a  $T$  y  $T_0$ , que en este caso tienen valores parecidos.

La desviación del cero se debe a una emisión secundaria, originada en el camino óptico del espectrógrafo por diferencias de temperatura. En general tiene poca importancia y sólo se ha de tener en cuenta para frecuencias que correspondan al máximo de emisión a la temperatura ambiente. Con el prisma de Na Cl esto ocurre a unos  $1400 \text{ cm}^{-1}$  zona en la que tenemos que efectuar medidas. No obstante, debido a la regulación de temperatura del modelo de espectrógrafo utilizado, la desviación de cero es despreciable (menor de  $1.10^{-9}$  volt.) Unicamente hemos tenido siempre la precaución de obtener los espectros después de un tiempo suficientemente



largo (unas dos horas a partir del encendido) para que la temperatura haya alcanzado el equilibrio. En general se tiene encendida siempre la calefacción, y el mecanismo termorregulador del espectrógrafo.

Como vemos, estas causas de error mencionadas son de muy poca importancia. La inestabilidad en las condiciones de trabajo (intensidad de la fuente luminosa y factor de amplificación) requieren, por el contrario, una atención especial. Con el modelo de espectrógrafo utilizado no es posible medir simultáneamente  $T$  y  $T_0$ , y por tanto la inestabilidad afecta bastante al cociente  $T_0/T$  en especial cuando la absorción es pequeña. Para evitarlo en lo posible, hemos dotado al espectrógrafo de un regulador electrónico de voltaje, a fin de que la tensión tenga mínimas fluctuaciones, causa principal de la variación en la amplificación. También hemos instalado, en el circuito de alimentación de la fuente un voltímetro y un amperímetro que nos permite conocer la potencia eléctrica de alimentación y mantendremos ésta siempre constante a 200 watios. Por otra parte al obtener los dos espectros necesarios para  $T$  y  $T_0$  comprobamos que el espectrógrafo trabajó efectivamente en idénticas condiciones. Para ello, en cada espectro obtenemos la señal correspondiente a  $0,1 \mu V$  que serán idénticas si lo es en la amplificación. En estas condiciones, si la intensidad de la fuente es reproducible, se superpone las líneas de cero (que obtenemos al principio y al final de cada espectro). Y la línea de 100 % de transmisión, obtenida antes y después de la zona donde aparece la banda. Esta última zona de absor



ción la delimitamos de forma precisa, mediante unos espectros previos, obtenidos con  $\text{SO}_2$  a presión elevada, con estas precauciones se evitan prácticamente los errores debidos a la inestabilidad de la fuente y de la amplificación.

Medidas con densitómetro. Mediante el de densitómetro podremos medir potenciométricamente de forma directa en el circuito del termopar las señales que genera el detector a una frecuencia determinada. Está diseñado de forma que, empleando toda la resistencia de su potenciómetro, se puede, en cada caso, compensar exactamente la señal  $T_0$  y, por tanto, la fracción de la misma que después empleamos para compensar la señal  $T$ , nos dá directamente el valor de  $T/T_0$ . Cuando la señal del detector no esté totalmente compensada, es amplificada la parte sin compensar y un aparato de cero, instalado en el circuito de amplificación, nos permite determinar con precisión el punto de equilibrio de compensación.

Las medidas con densitómetro hay que hacerlas punto por punto en cada frecuencia que nos interese, determinando primero la densidad óptica de la célula con el gas problema (esto es, la  $T_f/T$ , siendo  $T_f$  la transmisión de la fuente en ausencia de la célula) y después la densidad óptica de la célula vacía ( $\ln T_f/T_0$  donde  $T_0$  tiene el significado de siempre). El valor buscado de  $\ln T_0/T$  lo obtendremos como diferencia de estas dos medidas.

Con el empleo del densitómetro evitamos los errores debidos a la inestabilidad y falta de linealidad de la amplificación puesto que aquí sólo la empleamos para deter



minar el punto de equilibrio. Las causas de error equivalentes en el densitómetro (falta de constancia en la pila con que hacemos la comparación y mal calibrado de la resistencia del potenciómetro) son despreciables.

Por otra parte, con el densitómetro no tiene apenas influencia el ruido del detector, pues, al hacer las lecturas punto por punto, se empleó un tiempo de respuesta grande.

Aunque las medidas de  $T_f$  y  $T$  (o de  $T_f$  y  $T_o$ ) no se hacen simultáneamente, el tiempo transcurrido entre una y otra suele ser suficientemente pequeño para que no tengamos que preocuparnos por las variaciones de la intensidad de la fuente luminosa, que son en general lentas.

Todas estas ventajas se pierden sin embargo en gran parte debido a que, para cada medida de  $\ln T_o/T$  necesitamos dos determinaciones (de  $\ln T_f/T$  y de  $\ln T_f/T_o$ ) y, sobre todo, a que las frecuencias a que se hacen las lecturas no quedan bien determinadas. Esto se debe a que la posición del espejo Littrow, con el cual se seleccionan las frecuencias no se puede fijar con mucha exactitud. Además, la falta de un registro continuo hace muy difícil la determinación de los máximos y mínimos de la banda de absorción, puntos que no servirían para el calibrado. Por ello, y teniendo en cuenta que la obtención del espectro punto por punto requeriría mucho más tiempo que el registro gráfico del mismo, solo hemos hecho con densitómetro algunas medidas que nos puedan servir de contraste.



g) Representación gráfica y medida de áreas.

Obtenido el espectro, debemos procurar, de nuevo, no perder la precisión que nos dá el espectrógrafo en los procesos siguientes, necesarios para obtener las magnitudes buscadas.

La medida de  $T$  y  $T_0$  sobre el espectro gráfico, la efectuamos con una regla graduada, en la que podemos apreciar con facilidad 0,25 mm. que en los casos más desfavorables nos proporciona una precisión del  $4/1000$ , mayor, con seguridad, que la dada por el espectrógrafo, que no podemos esperar superior a 100. Realizamos medidas de  $T$  y  $T_0$  en todos los puntos notables del espectro y simultáneamente, además en intervalos de frecuencia de  $2-4 \text{ cm}^{-1}$ , Con ello queda bien determinada la forma de la banda. Exagerar el número de medidas de  $T$  y  $T_0$  no representa ninguna ventaja, pues influye ya poco en la reducción de los errores accidentales y, por otra parte con ello no se pueden eliminar los errores de otro tipo que puedan afectar a las  $T_0/T$ .

Las representaciones gráficas se han hecho utilizando escalas que dan mayor precisión que la que tienen las magnitudes a representar. En ordenadas (donde se representa  $\log. T_0/T$ ) se aprecia con seguridad 0,001, lo que supone una precisión de  $T_0$  y  $T$  del 2 por mil, mucho mayor de la real. En abscisas se toman 2 mm. por  $\text{cm}^{-1}$  lo que también es mayor precisión que la dada por el espectrógrafo.

Una vez representado  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  se de-



termina el área  $B'$  ( $B' = \int_b \log T_o/T \, dV$ ) con un planímetro. Para asegurar la exactitud de las medidas de áreas, hemos contrastado previamente las medidas del planímetro midiendo áreas conocidas en el mismo papel milimetrado, con lo que se puede corregir un error del planímetro o, lo que es más probable, de la cuadrícula del papel milimetrado. Se han obtenido así errores medios muy pequeños, del orden de 4 en 10000.

Cada área se ha planimetrado tres veces, con lo que mejoramos la precisión y evitamos fallos casuales del planímetro, que se producen debido a que en algunas posiciones forzadas deja de integrar si no se opera con sumo cuidado.

Hemos comprobado que en las operaciones siguientes a la obtención del espectro no se pierden en absoluto precisión. Los valores independientes de las áreas, obtenidos a partir de un mismo espectro por diferentes personas de la Sección de Espectroscopia Molecular concuerdan siempre dentro de 1 por 100.

-----oooOoo-----

- II - INTENSIDADES DE LAS BANDAS

FUNDAMENTALES DEL

ANHIDRIDO SULFUROSO



## A - OPERACIONES GENERALES

### a) Obtención y purificación del $\text{SO}_2$

El anhídrido sulfuroso utilizado se ha obtenido por reacción en caliente de limaduras de cobre con ácido sulfúrico (3 4). Para privarle de los vestigios de humedad se pasó a través de ácido sulfúrico y de pentóxido de fósforo. - Una vez condensado se destiló fraccionadamente, recogiendo la fracción media.

Una muestra del  $\text{SO}_2$ , así purificado, fué redestilada en vacío y se introdujo también por destilación en vacío, para privarle por completo de vestigios de aire que pudiera llevar disuelto, en el matraz almacenador  $a_2$  (fig. 6) de tres litros, soldado al aparato de vacío y provisto de su correspondiente llave.

La concordancia de las medidas realizadas con dos muestras completamente independientes de  $\text{SO}_2$ , comprueba la pureza del mismo.

### b) Pruebas previas

Antes de empezar a efectuar las medidas de intensidad absoluta, hemos tenido que hacer una serie de determina



ciones previas, que permiten concretar los aspectos de la medida que dependen del gas problema ( $\text{SO}_2$  en nuestro caso).

Interesa, en primer lugar, determinar exactamente la zona espectral de las bandas de absorción, delimitando de forma clara las frecuencias, anterior y posterior a la banda, para las que la absorción es prácticamente despreciable a las presiones utilizables, con lo cual, podremos trazar con seguridad la línea de fondo (100 x 100 de transmisión). Para ello hemos obtenido varios espectros del  $\text{SO}_2$ , a presiones mucho mayores de las que emplearemos en las medidas de intensidades (fig. 8). En esta figura puede verse -- que las bandas no solapan incluso a las presiones mas elevadas. Las frecuencias límites de las tres bandas fundamentales del  $\text{SO}_2$ , obtenidas mediante dichos espectros, son las siguientes:

Banda $\nu_3$	(con centro a 1.360 cm.)	: 1.295 - 1.410 cm
Banda $\nu_1$	(con centro a 1.151 cm.)	: 1.045 - 1.255 cm
Banda $\nu_2$	(con centro a 517'5 cm.)	: 450 - 640 cm

Para las medidas de intensidad se han obtenido los espectros de 1.275 a 1.460 cm., de 1.000 a 1.275 cm y de 430 a 680 cm, respectivamente, para tener, en cada caso, zonas del 100 x 100 de transmisión antes y después de las bandas.

A partir de los espectros totales obtenidos con varias presiones del  $\text{SO}_2$  (fig. 8) podemos determinar, para cada banda, las presiones máximas de  $\text{SO}_2$  que debemos utilizar en las medidas.



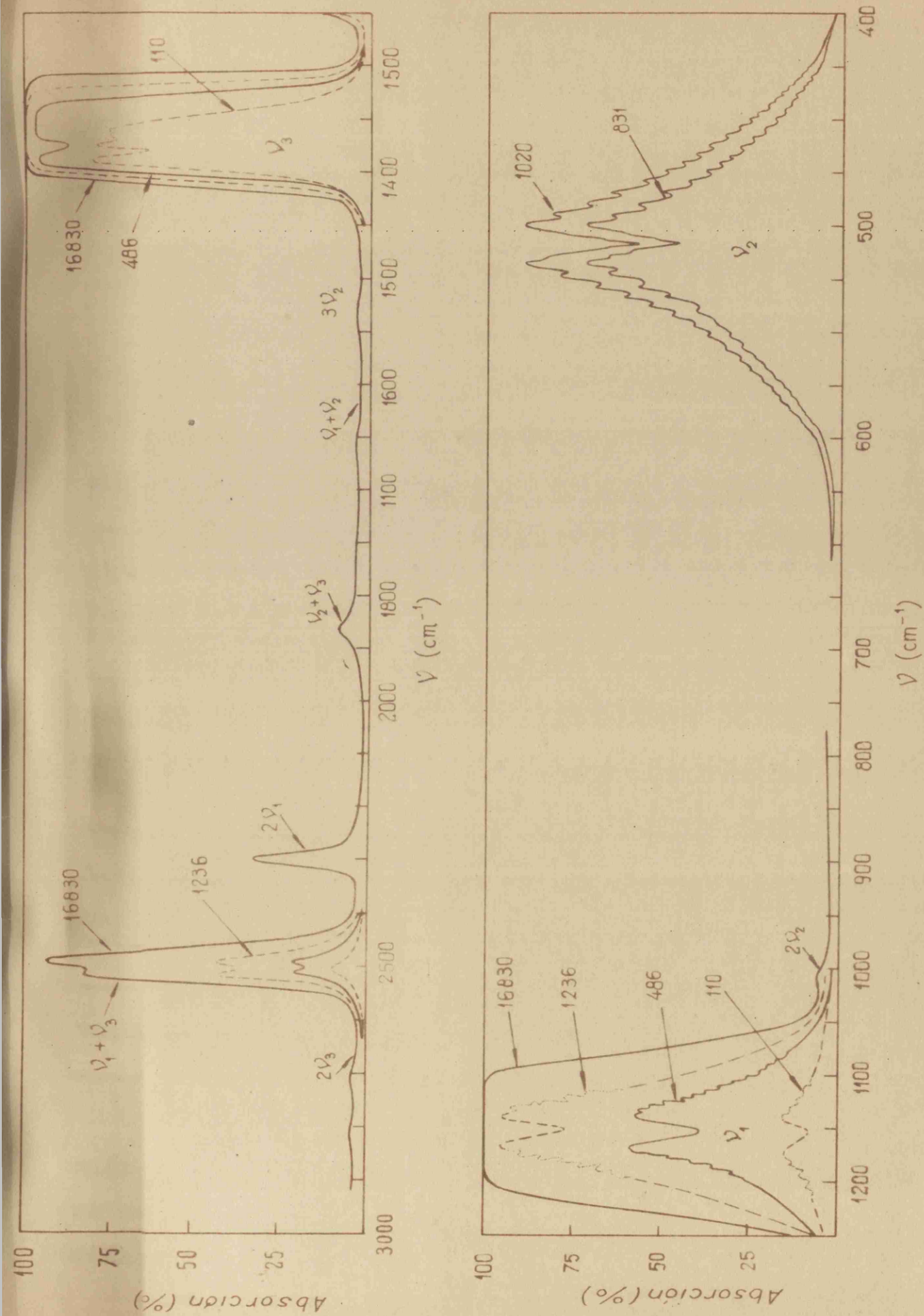


FIGURA 8. ESPECTRO INFRARROJO DEL  $\text{SO}_2$  A DIFERENTES PRESIONES PARCIALES.  
EL PRODUCTO  $\rho L$  (tor.cm) SE INDICA EN CADA CURVA.

Las variables del espectrógrafo se han determinado, de acuerdo con la discusión realizada en el capítulo anterior, y están resumidas en la Tabla I.

T A B L A I

Valores de las variables del espectrógrafo elegidas

Variables	banda $\nu_3$	banda $\nu_1$	Banda $\nu_2$	banda $\nu_2$ parte final
Velocidad de respuesta	3	3	3	3
Nivel de ruido correspondiente (volts)	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Abertura de rendija (mm)	0,120	0,150	0,400	0,750
Rendija espectral co- rrespondiente ( $\text{cm}^{-1}$ )	3,3-4,0	2,0-3,5	1,3-3,0	1,7-2,2
Relación señal/ruido				
principio del espectro	170	170	170	170
final del espectro	100	70	20	35
Amplificación	17,5	17,5	17,5	17,5
Amplitud en cm de una señal de $10^{-7}$ volts.	5	5	5	5
Velocidad de registro	4	4	2	2

Como puede apreciarse en la tabla anterior, la relación señal/ruido al final de la banda  $\nu_2$  es muy pequeña. Para mejorar dicha relación se ha obtenido la parte final de dicha banda (de 450 a 482  $\text{cm}^{-1}$ ), con mayor rendija, con lo



que las medidas de  $T$  y  $T_0$ , tienen mayor precisión. Como en la zona de la banda  $\nu_2$ , el poder de resolución es mayor que en las zonas de las otras bandas, hemos empleado una velocidad de registro más rápida, pues con ella se gana tiempo y no se pierde precisión.

e) Realización de una medida y correcciones necesarias.

Para exponer con detalle la ejecución de las medidas y los cálculos correspondientes, tomamos como ejemplo — una medida de intensidad de la banda fundamental  $\nu_1$ , situada a  $1151 \text{ cm}^{-1}$  para una presión de  $\text{SO}_2$  de  $0,0608 \text{ atm}$ , primer punto de una de las series efectuadas. Utilizaremos como presión máxima total una atmósfera, y la célula de vidrio — provista de cristales de  $\text{CaF}_2$ , transparentes en esta zona.

Conocemos, a partir de los espectros previos, que — con una presión aproximada de  $50 \text{ tor}$  el tanto por ciento — de absorción en los máximos, en la banda considerada, es del orden del  $45\%$ . Como hemos dicho, no interesa hacer medidas con presiones mucho mayores, ya que no aumentaríamos la pre- ci- si- ón y, por otra parte, dichas medidas tendrían poco va— lor para la extrapolación. Utilizaremos, pues, para este — primer punto de la serie una presión de  $\text{SO}_2$  de unos  $50 \text{ tor}$ . Para realizar la medida la primera operación consistirá en lle- nar la célula con  $\text{SO}_2$  a la presión deseada y medirla exac- tamente. Para ello, comenzaremos por comprobar que el apara-

to de vacío, conserva éste durante varias horas, prueba - de que en él no quedan absorbidos vestigios de humedad, ni ningún gas extraño, y que cierra herméticamente. A conti-  
nuación, procedemos a llevar de  $\text{SO}_2$  el matraz  $a_3$  (fig. 6)- a una presión de unos 75 tor (pues en la expansión se redú-  
cirá dos tercios). Para ello ponemos en comunicación, me-  
diante, las llaves 3 y 5, el matraz  $a_3$ , la zona B y una ra-  
ma del manómetro de mercurio  $m_1$ , que están a elevado vá-  
cío, y las llenamos de  $\text{SO}_2$  precedente del matraz almacena-  
dor  $a_2$ , abriendo la llave 2, hasta alcanzar los 75 tor, que  
leemos en el manómetro de mercurio. La medida exacta de es-  
ta presión la efectuamos con el manómetro de ftalato de -  
butilo que conectamos mediante la llave, 4 después de ase-  
gurarnos que es menor que la máxima que puede medir dicho  
manómetro. En estas condiciones, esperamos unos treinta mi-  
nutos y a continuación hacemos tres o más lecturas de la -  
presión, en intervalos de 10 minutos, hasta obtener valores  
constante. Debe tomarse esta precaución, por una parte, de-  
bido a que, durante algún tiempo, por la rama descendente  
del manómetro, está escurriendo ftalato de butilo, que im-  
pide hacer una buena lectura de la diferencia de niveles -  
en las dos ramas. Y, por otra parte, el  $\text{SO}_2$  se ha enfriado  
en la expansión y es necesario esperar a que alcance la -  
temperatura ambiente. Las lecturas realizadas en el manóme-  
tro son:

$I_1$	$I_2$	$p'$ (cm de ftalato)
114'53	21'38	93'15
115'13	21'94	93'19
115'26	22'07	93'19
115'40	22'26	93'14
115'50	22'40	93'10
115'55	22'44	93'11
115'58	22'48	93'10

Se toma como presión  $p'_0$  el valor (93'11) medio de las dos últimas lecturas, que son las de mayor garantía. La precisión de esta medida es superior al uno por mil.

La temperatura se lee con un termómetro contrastado, de medios grados, resultando ser de 25'02 C y su precisión del uno en seiscientos.

Procedemos ahora a llenar la célula de vidrio con  $SO_2$ . Para ello colocamos dicha célula en el cono  $c_5$  y comprobamos como antes el cierre hermético del nuevo sistema, incluida la célula. Teniendo el aparato en vacío, dejamos aislada la región formada por la célula, la zona B y la rama de manómetro de ftalato, a continuación abrimos la llave 3 con lo que el  $SO_2$  contenido en el matraz  $a_3$  se expande a todo este volumen. Esperamos media hora, para que el gas uniformice su temperatura, condición necesaria para poder utilizar el método de cálculo de la presión, que se realiza mediante la fórmula [1 - 88] resultante:

$$p'_1 = 0,702_3 \cdot 93,1_1 - 3 \cdot 4 \cdot 10^{-6} (93,11)^2 = 65,391 - 0,074 = 65,3_2$$

Independientemente, hacemos la lectura directa de esta presión,  $p'_1$ , que expresada en cm de ftalato de butilo resulta:



$l_1$	$l_2$	$p'_1$ (cm f.b.)
101'73	36'44	65'29
102'01	36'69	65'32
102'25	36'93	65'30
102'38	37'07	65'31
102'41	37'09	<u>65'32</u>

La concordancia de este valor experimental de la presión con el valor calculado, nos demuestra la exactitud de la primera medida de presión,  $p'_0$ , lo cual es muy importante, puesto que a partir de ella calcularemos los restantes valores de la presión de toda la serie de medidas. Igualmente, esta concordancia nos demuestra que son despreciables los posibles errores, producidos por la pequeña adsorción del  $SO_2$  en el ftalato de butilo.

Una vez llena la célula con  $SO_2$  y separada del aparato de vacío, procedemos a la obtención de su espectro de absorción. El espectrógrafo, conectado varias horas antes, ha alcanzado su régimen estacionario de funcionamiento. Mediante los mandos oportunos se obtiene el espectro con los valores de las variables de operación indicados en la tabla I y en la zona correspondiente a esta banda. Dicho espectro, según lo registra el espectrógrafo, está dibujado en la figura 9, línea  $a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6 \dots a_{10}$ . La distancia  $a_1 a_2$  equivale a la señal de 0'1 microvoltio, que se registra en todos los espectros para asegurarnos de que trabajamos exactamente con la misma amplificación o hacer, en otro caso, la corrección necesaria. Al abrir el obturador de la rendija con el tambor de registro parado, la pluma marca la línea  $a_4$ , su longitud nos indica la abertura de rendija e intensidad de la fuente. Las zonas  $a_5$  y  $a_8$  del

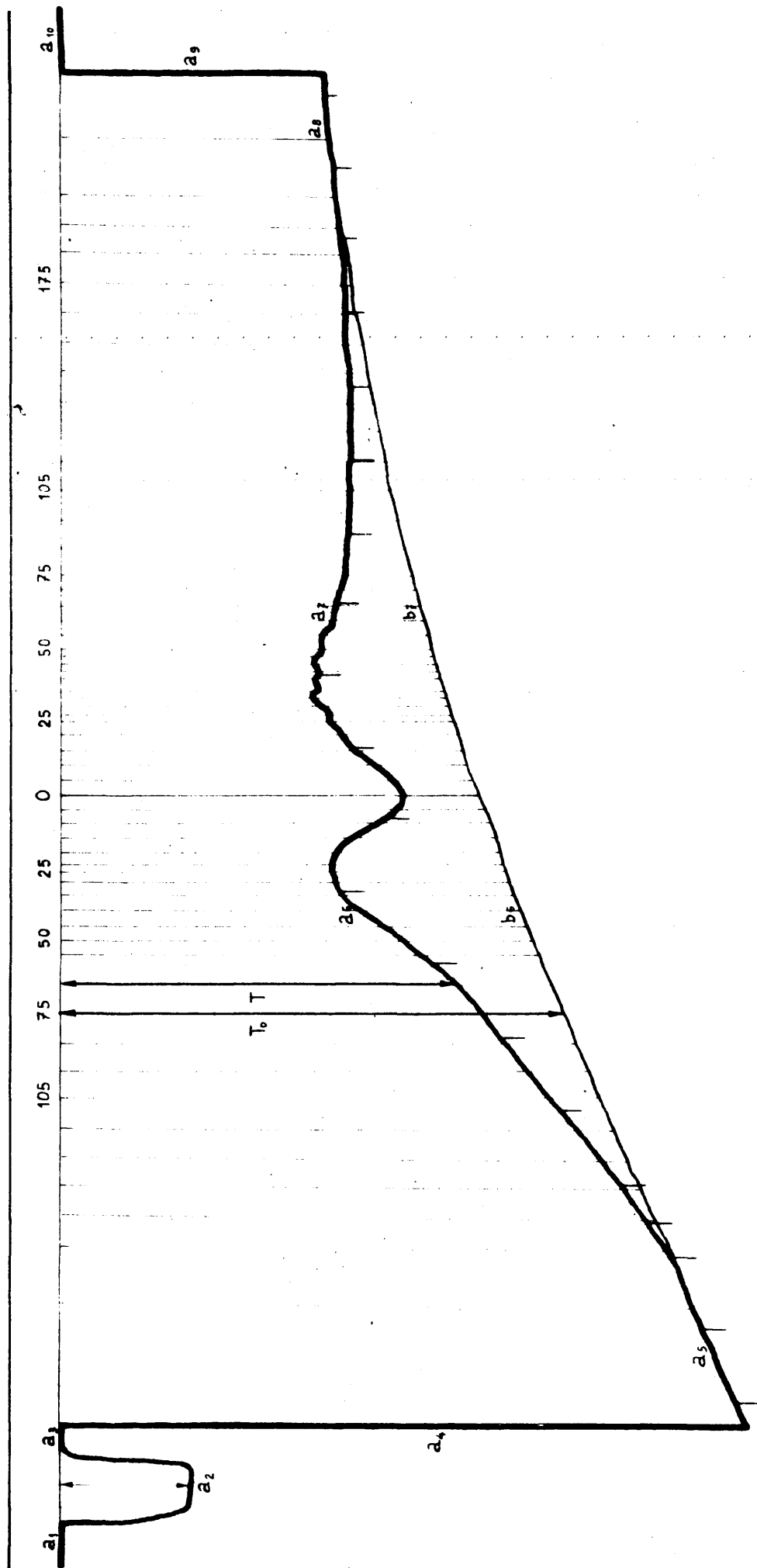


FIGURA 9. ESPECTRO DE LA BANDA  $V_1$

espectro, donde no hay absorción, han de coincidir con la línea de fondo. La recta que une  $a_1$ ,  $a_3$  y  $a_{10}$  nos da la línea de cero.

Una vez obtenido este espectro (presión parcial - de  $SO_2$ ,  $p_1' = 65'32$  cm f.b. y esta misma presión total) procedemos a llenar la célula con aire hasta una presión total de unos 240 tor. Para ello colocamos de nuevo la célula en el cono  $e_5$  del aparato de vacío, previamente lavado varias veces con aire, para eliminar, los restos de  $SO_2$  — que pudiera contener. Llenamos con aire la zona B del aparato a una presión de 350 tor aproximadamente 1'5 mayor — que la que vamos a utilizar. En estas condiciones abrimos la llave de la célula, haciéndola girar rápidamente dos o tres veces hasta que comprobamos, tanto por el silbido del aire al entrar en la célula, como por la presión final indicada por el manómetro de mercurio, que la célula está aproximadamente a la misma presión que la zona B, que podemos leer en el manómetro de mercurio y resulta ser de 239 tor.

De nuevo obtenemos el espectro, siguiendo el mismo proceso descrito anteriormente. La señal de 0'1 microvolt, la línea de 0 (transmisión nula) y la zona de fondo (zona donde el  $SO_2$  no absorbe) coincide con los del espectro anterior, confirmando que el espectrógrafo trabaja en idénticas condiciones.

Repetimos estas operaciones para presiones totales de 470 tor y de 700 tor.

Por último hacemos vacío en la célula durante 10-



media hora, para asegurarnos que no quedan en ella vestigios del  $\text{SO}_2$ , y obtenemos el espectro de la célula vacía, en la misma zona y en idénticas condiciones. A continuación obtenemos con la célula llena de aire, empleado como gas inerte, Estos dos espectros coinciden, puesto que el aire en esta zona es transparente, y nos aseguran que en él no hay  $\text{SO}_2$  en cantidad detectable (precaución tomada porque el  $\text{SO}_2$  que ocupaba la zona B lo expulsamos a la atmósfera).

Para medir la relación  $T_0/T$ , colocamos uno de estos dos últimos espectros sobre el obtenido con la célula llena de  $\text{SO}_2$  puro (fig. 9, líneas  $a_5, b_6, b_7, a_8$ ), haciendo coincidir las zonas extremas  $a_5, a_8$  donde el  $\text{SO}_2$  no absorbe. La línea de 0, y la señal de 0,1 microvoltios se superponen, lo que nos indica que ambos espectros están obtenidos en idénticas condiciones. Sobre este espectro trazamos, por el centro de la banda, (frecuencia bien conocida que nos sirve como puntos de calibración) una línea paralela a  $a_4$ . A partir de esta línea central (señalada con 0 en la figura) y a la distancia  $d$ , en mm, indicada en la columna primera de la Tabla II se trazan otras paralelas, que cortan el espectro en las frecuencias indicadas, en la segunda columna de esta misma Tabla. Se comprueba siempre que la distancia entre las marcas de calibración del espectrógrafo es constante. Además de estas líneas, con espaciado regular, se trazan otras por los puntos notables del espectro, (indicadas con  $n$  en la Tabla). Sobre cada una de estas líneas, mediante una regla transparente en la que se pueda apreciar 0'2 mm, medimos los valores correspondientes a  $T$  y

$T_0$ , que expresados en mm, están dados en la tercera y cuarta columna de la Tabla II. A partir de ello se calcula  $\log T_0/T$  dado en la columna quinta.

# T A B L A I I

## MEDEDA I

Presión parcial de  $SO_2, p_1' = 65,32$  cm f.b. ( $p_1'$  medida = 65,32)

## Punto I - A

Presión total,  $P_A = 90,2$  tor ( $SO_2$  puro)

mm	cm <sup>-1</sup>	$T_0$	T	$\log T_0/T$
155	1239,9	208'7	206'5	0'0046
145	1227'1	204'6	199'8	0'0102
135	1221'3	199'5	193'2	0'0140
125	1215'6	193'6	185'0	0'0197
115	1210'0	191'0	178'8	0'0244
105	1204'7	188'0	171'2	0'0407
95	1199'4	184'0	163'5	0'0513
85	1194'1	179'3	155'3	0'0625
75	1188'9	175'0	146'8	0'0762
65	1183'6	170'8	138'8	0'0899
55	1178'4	168'9	127'9	0'1208
50	1175'9	164'3	119'9	0'1387
45	1173'4	162'2	113'2	0'1561
40	1170'8	160'0	107'0	0'1726
35	1168'4	158'0	101'0	0'1944
30	1166'0	155'7	97'5	0'2033
n <sub>1</sub>	1163'9	154'9	97'9	0'2032
25	1163'5	154'3	96'3	0'2038
20	1160'9	152'1	98'0	0'1909
15	1158'6	150'1	100'6	0'1727
10	1155'9	148'3	109'5	0'1327
5	1153'6	147'7	117'7	0'0978
0	1151'2	145'7	120'7	0'0819
5	1148'8	143'8	117'0	0'0895
10	1146'3	142'8	110'9	0'1099
15	1143'9	141'5	103'0	0'1379
20	1141'5	139'7	197'7	0'1563
25	1139'1	138'5	93'5	0'1707
n <sub>2</sub>	1138'0	137'1	93'0	0'1685
30	1136'7	136'6	91'0	0'1764
n <sub>3</sub>	1135'2	136'5	90'5	0'1785
35	1134'4	134'8	92'5	0'1636
40	1132'0	133'0	90'5	0'1675
n <sub>4</sub>	1130'9	132'5	93'5	0'1514

mm.	$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log. T_0/T$
45	1129'7	131'8	93'0	0'1514
50	1128'5	131'1	92'0	0'1538
55	1127'3	130'0	94'5	0'1383
60	1125'1	129'0	95'0	0'1329
65	1122'6	127'4	96'9	0'1189
70	1120'3	126'1	98'0	0'1095
75	1117'9	124'8	99'0	0'1006
80	1115'6	123'4	99'6	0'0930
85	1111'0	120'5	101'0	0'0786
90	1106'7	117'9	102'6	0'0606
100	1102'1	115'9	102'8	0'0522
110	1097'8	112'5	102'5	0'0424
120	1093'6	110'2	102'5	0'0315
130	1089'4	108'6	102'1	0'0269
140	1085'3	106'9	101'9	0'0210
150	1081'2	105'1	100'6	0'0191
160	1077'2	103'0	100'0	0'0128
170	1073'2	101'3	98'8	0'0107
180	1069'4	99'7	98'0	0'0075
190	1065'6	98'1	97'2	0'0040
200	1061'9	97'0	96'2	0'0016

Estos valores de  $\log T_0/T$  se representan frente a  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en un papel milimetrado. Así se obtienen una gráfica como la de la figura 10. Las escalas realmente empleadas, como ya discutimos, son mas de dos veces mayores que las de esta figura.

Una vez representada la banda, obtenemos el valor de  $B' = \int_b \log T_0/T d\nu$ , midiendo el área mediante un planímetro. Se realizan siempre tres medidas del área. Los valores obtenidos son:

Area ( $\text{cm}^2$ )	
Medida 1ª	263'1
" 2ª	263'0
" 3ª	263'6
Valor medio	263'2

Teniendo en cuenta la relación de las escalas en -



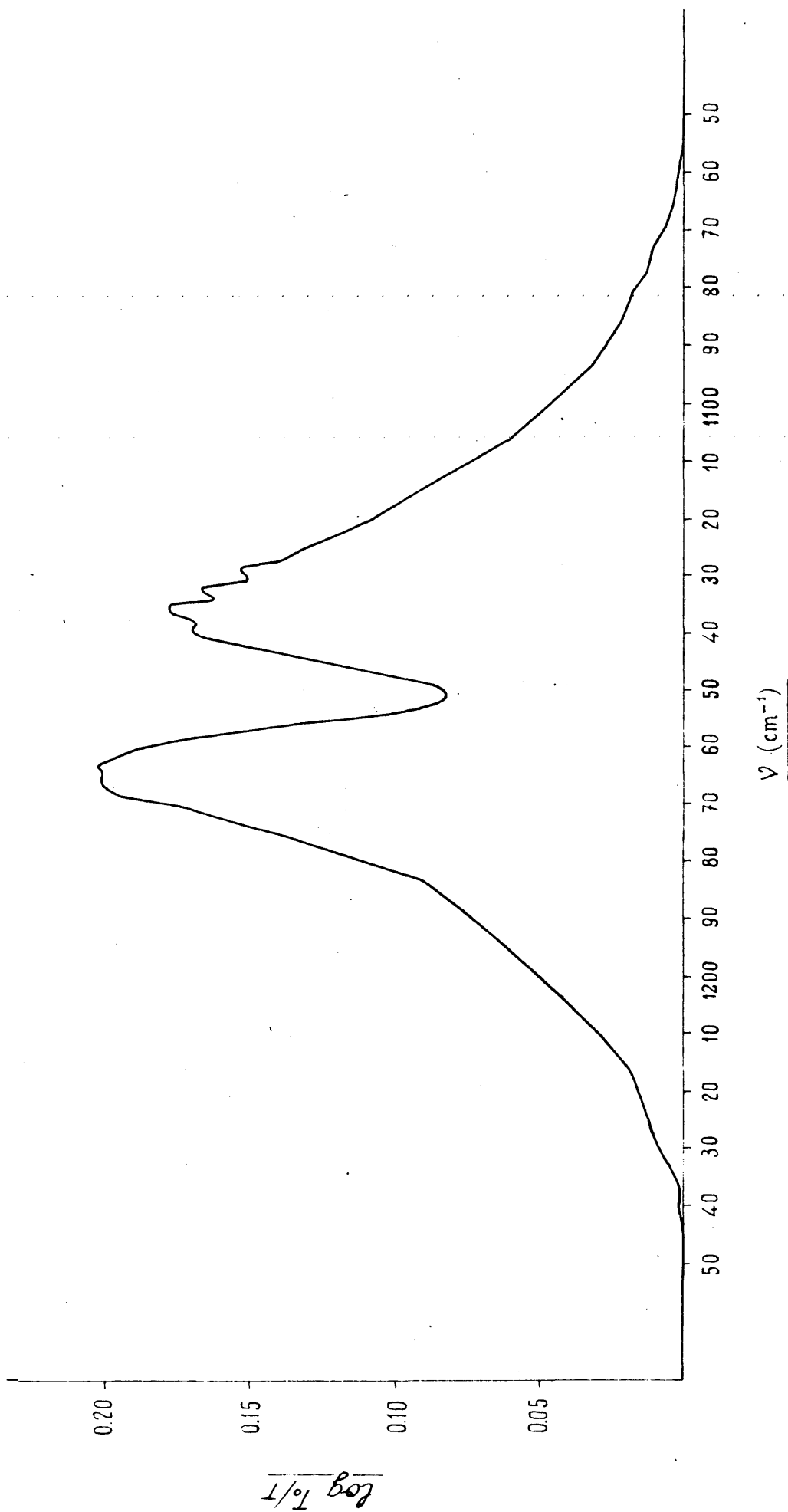


FIGURA 10. REPRESENTACION DE  $\log I_0/I$  FRENTE A  $\nu(\text{cm}^{-1})$ , PARA EL PUNTO I-A DE LA BANDA  $\nu_1$

pleadas ( un centímetro cuadrado equivale a  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  ) resulta para B' el valor de  $13.16 \text{ cm}^{-1}$

Para obtener los valores de B', para esta misma presión parcial de  $\text{SO}_2$  (medida I) y las otras presiones totales de 239, 470 y 700 ter (Puntos B. C y D), se repiten las mismas operaciones de cálculos de fondos y trazados de líneas paralelas, en cada uno de los espectros correspondientes. Se realizan medidas de T y  $T_0$  con lo que se obtienen, para cada una de estas presiones totales, Tablas de valores análogas a la Tabla II. Se hacen en cada caso, las representaciones gráficas de  $\log T_0/T$  frente a  $\lambda$  y se miden las áreas. Así se han obtenido los valores que recogemos en la Tabla III

T A B L A III

Resumen de los valores de la Medida I. Presión parcial de -

$\text{SO}_2$

$$p_1' = 65.32 \text{ cm f.b.}$$

		Presión total (ter)	1 <sup>a</sup>	Área 2 <sup>a</sup>	$\text{cm}^2$ 3 <sup>a</sup>	Media	B' ( $\text{cm}^{-1}$ )
Punto	I-A	50	263.1	263.0	263.6	263.2	13.16
"	I-B	239	264.4	264.9	265.0	264.8	13.24
"	I-C	470	268.2	268.6	268.4	268.4	13.42
"	I-D	700	267.5	267.5	267.8	267.6	13.38

Como puede verse en esta Tabla, el área varia muy poco al añadir aire y a la presión de 470 ter se debe haber conseguido ensanchamiento prácticamente completo.

El valor de la intensidad absoluta se refiere a una capa de gas de un centímetro de espesor y que contiene  $1_N$  (

ciales mayores de 0'05 atm. pues para las presiones menores importa menos del 1 x 1.000. Esto equivale a suponer que el  $\text{SO}_2$  a estas presiones tan pequeñas se comporta como gas perfecto.

Para hacer la corrección de temperatura con la presión medida, suponemos que el  $\text{SO}_2$  se comporta como perfecto. Con ello el error cometido es despreciable. Efectivamente - si aplicamos la ecuación de van der Waals para las mayores presiones medidas tomando las constantes del  $\text{SO}_2$  de (35), - tendremos.

$$p^2 = p' \frac{T_0}{T} + \frac{a}{V^2} \left( \frac{T_0}{T} \right) - \frac{a}{V^2} \frac{2p'T_0}{T} - 0,00001$$

y como  $p'$  es del orden de 0,1 atm. esta expresión difiere - de la de los gases perfectos en el 0'01%. Por lo tanto, la presión final corregida del  $\text{SO}_2$  y en atm. la obtenemos mediante:

$$p = (1,049/1033,3) (273,2/T) p' \quad [\text{II} - 3]$$

siendo  $p'$  la presión medida en cm de ftalato de butilo; - 1,049 la densidad (g/cc) del ftalato de butilo a 25° C (que es aproximadamente la temperatura de medida), y 1033,3 es - la presión, de una atmósfera, expresada en g/cm<sup>2</sup>.

Aplicando [3] a la medida que nos ocupa (teniendo - en cuenta la corrección dada por [2] resulta para esta medida  $p_{\text{SO}_2} = 0,0606$  atm.

como  $L = 4'95$  cm, resulta:

$$pL = 0'300 \text{ cm. atm}$$

con este valor haciendo el paso de logaritmos vulgares a neperianos y el de números de ondas en cm<sup>-1</sup> a frecuencias en



ciclos / segundos, se obtienen los siguientes valores de B.  
en ciclos/seg. en condiciones normales (c/s. en. NTP)

B (c/s. en. NTP)

Punto I - A	$3,82. 10^{12}$
" I - B	$3,04. 10^{12}$
" I - C	$3,06. 10^{12}$
" I - D	$3,97. 10^{12}$

Estos valores de B son los que se han de utilizar -  
para obtener, por extrapolación a  $p_L \rightarrow 0$ , el valor de la in-  
tensidad absoluta de la banda.

-----000000-----

## B - RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS

### a) Banda fundamental $\nu_3$ , a $1360 \text{ cm}^{-1}$

Acabamos de ver, que para realizar una medida de la intensidad aparente  $B$ , de una banda de absorción es necesario medir  $T_0$  y  $T$  a lo largo del espectro, obtenido a una presión parcial determinada de  $\text{SO}_2$  y con una cierta presión total, que se va aumentando, hasta que no se observa una apreciable variación en  $B$ . Para dar las tablas detalladas de los valores obtenidos en todas las medidas realizadas, necesitaríamos un volumen mayor del que ocupa el conjunto de la presente Memoria. Por ello sólo daremos, como ejemplo, de forma detallada, la primera serie de medidas de la banda  $\nu_3$  que es la más corta, limitándonos en los demás casos a resumir en una tabla los resultados obtenidos.

Damos, pues, a continuación en la Tabla IV los resultados experimentales y los cálculos correspondientes a la primera serie de medidas de la banda  $\nu_3$ .

#### T A B L A IV

##### PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA $\nu_3$

Presión inicial de  $\text{SO}_2$ ,  $p_0 = 6,84 \text{ cm f.b.}$

Longitud de la célula  $L = 4,95 \text{ cm}$

Temperatura  $29,0 \pm 0$

Presión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $p'_1 = 6,84$  en f.b. ( $p'_1$  medida = 6,84)

Presión corregida,  $p_1 = 0,00628$  atm;  $p_1 L = 0,311$  atm. cm

Punto I-A

Presión total,  $P_A = 5,3$  tor ( $\text{SO}_2$  pure)

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	181,6	179,8	0,0042
1395,2	182,2	176,7	0,0134
1390,7	180,5	163,3	0,0435
1386,4	182,9	150,0	0,0861
1382,1	181,0	135,5	0,1306
1377,8	176,6	122,6	0,1612
1375,3	176,5	118,0	0,1748
1373,4	177,0	118,8	0,1731
1368,3	176,0	130,8	0,1290
1366,4	171,5	143,0	0,0789
1365,1	170,9	141,4	0,0822
1361,0	176,3	114,6	0,1870
1357,0	170,5	122,5	0,1435
1352,9	169,0	122,5	0,1398
1348,9	168,0	121,0	0,1425
1345,0	165,0	119,0	0,1420
1341,1	159,9	120,4	0,1233
1337,2	160,5	127,0	0,1016
1333,2	160,4	133,9	0,0784
1329,3	157,9	139,9	0,0516
1325,6	155,4	143,5	0,0346
1321,8	152,7	145,0	0,0224
1318,2	150,0	146,1	0,0114
1314,6	149,0	145,9	0,0091
1311,0	146,5	145,0	0,0045

Área =  $166,2 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 8,31 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 18,46 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm}$ , NTP

Punto I-B

Presión total,  $P_B = 240$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	181,1	179,5	0,0038
1395,2	180,4	175,2	0,0120
1390,7	181,2	161,7	0,0496
1386,4	181,8	142,0	0,1073
1382,1	182,3	119,8	0,1823
1377,8	177,5	103,0	0,2364
1375,3	176,0	98,5	0,2521
1373,4	176,2	100,2	0,2374



$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1369,3	176,0	120,5	0,1646
1366,4	172,4	136,5	0,1014
1365,1	170,9	132,9	0,1091
1361,0	170,7	104,8	0,2118
1357,0	170,4	111,0	0,1863
1352,9	169,0	107,8	0,1952
1348,9	167,4	104,2	0,2060
1345,0	165,4	103,9	0,2021
1341,1	160,2	108,9	0,1675
1337,2	159,3	118,8	0,1273
1333,2	159,8	128,9	0,0933
1329,3	157,5	137,0	0,0606
1325,6	155,3	142,0	0,0388
1321,8	153,5	145,0	0,0247
1318,2	150,6	145,6	0,0146
1314,6	148,5	146,2	0,0074
1311,0	146,9	145,8	0,0033

Área = 215,4  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 10,77 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 23,92 \cdot 10^{12} \text{ c/s.cm}$ , NTP

Punto I-C

Presión total,  $P_C = 420 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	180,8	178,5	0,0056
1395,2	181,6	174,6	0,0171
1390,7	179,5	161,1	0,0470
1386,4	182,0	142,0	0,1078
1382,1	181,5	119,5	0,1815
1377,8	176,1	101,9	0,2377
1375,3	176,1	97,1	0,2585
1373,4	176,7	97,9	0,2564
1369,3	175,4	117,9	0,1624
1366,4	170,0	135,3	0,0991
1365,1	169,7	132,0	0,1091
1361,0	171,0	104,2	0,2152
1357,0	170,4	109,7	0,1903
1352,9	168,4	105,7	0,2023
1348,9	167,1	103,5	0,2081
1345,0	164,8	103,9	0,2004
1341,1	159,7	110,5	0,1601
1331,2	159,9	122,0	0,1175
1333,2	160,1	132,3	0,0828
1329,3	157,1	139,2	0,0517
1325,6	155,5	143,5	0,0349
1321,8	153,0	145,5	0,0218
1318,2	150,2	146,1	0,0120
1314,6	148,0	145,5	0,0074
1311,0	146,5	145,0	0,0045

Área = 216,8  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 10,84 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 24,08 \cdot 10^{12} \text{ c/s.cm}$ , NTP

Presión total,  $P_D = 700$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	179,8	177,0	0,0069
1395,2	182,8	173,9	0,0218
1390,7	179,1	157,1	0,0369
1386,4	182,5	139,0	0,0174
1382,1	181,1	117,0	0,1897
1377,8	173,3	99,5	0,2439
1373,3	173,9	96,1	0,2625
1373,4	176,1	98,5	0,2323
1368,3	174,5	118,8	0,1678
1366,4	171,0	134,2	0,1053
1365,1	169,5	129,5	0,1159
1361,0	170,0	101,5	0,2155
1357,0	169,5	109,0	0,1908
1352,9	167,5	103,0	0,2028
1348,9	167,9	102,1	0,2161
1345,0	164,0	102,5	0,2045
1341,1	159,0	108,5	0,1659
1337,2	160,0	120,1	0,1246
1333,2	158,7	130,5	0,0842
1329,3	156,5	137,7	0,0555
1325,6	154,1	141,1	0,0383
1321,8	152,1	144,5	0,0222
1318,2	149,0	145,0	0,0118
1314,6	147,5	144,5	0,0089
1311,0	145,5	144,1	0,0042
1307,4	157,7	153,8	0,0039

Área = 221,6  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 11,08 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 24,61 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm NTP}$ Punto I-D (Medida con densitómetro)Presión total,  $P_D = 700$  tor (Apertura de rendija = 0,150 mm)

$\text{cm}^{-1}$	$\log T_f/T$	$\log T_f/T_0$	$\log T_0/T$
1402,2	0,072	0,070	0,002
1397,7	0,085	0,073	0,010
1393,1	0,110	0,073	0,037
1388,5	0,164	0,076	0,086
1384,2	0,241	0,075	0,166
1379,9	0,314	0,073	0,241
1365,5	0,337	0,073	0,264
1375,0	0,341	0,073	0,268
1371,1	0,286	0,075	0,211
1366,9	0,169	0,072	0,097
1366,3	0,167	0,073	0,094
1362,7	0,270	0,079	0,191
1361,0	0,305	0,075	0,230
1358,6	0,276	0,073	0,203
1355,8	0,264	0,074	0,190

$\text{cm}^{-1}$	$\log T_f/T$	$\log T_f/T_0$	$\log T_0/T$
1354,5	0,268	0,077	0,191
1350,5	0,287	0,074	0,213
1348,4	0,287	0,074	0,213
1346,4	0,286	0,076	0,210
1342,4	0,251	0,069	0,182
1338,4	0,207	0,072	0,135
1334,4	0,163	0,073	0,090
1330,5	0,140	0,073	0,065
1326,6	0,112	0,074	0,038
1322,8	0,093	0,073	0,022
1319,0	0,084	0,073	0,011
1315,3	0,079	0,076	0,003
1308,1	0,079	0,073	0,004

$A_{\text{rea}} = 220,6 \text{ cm}^2$ ;  $B^1 = 11,03 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 24,50 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm, NTP}$

### MEJORA II

Presión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $P_2' = 4,72 \text{ cm f.b.}$  ( $P_2'$  medida = 4,78)

Presión corregida,  $P_2 = 0,00433 \text{ atm}$ ;  $P_2L = 0,0214 \text{ atm. cm.}$

### Punto II-A

Presión total,  $P_A = 3,7 \text{ tor (SO}_2 \text{ pure)}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	190,5	188,0	0,0057
1395,2	190,4	184,5	0,0137
1390,7	186,6	173,4	0,0319
1386,4	189,2	164,0	0,0622
1382,1	188,6	151,6	0,0949
1377,8	182,7	141,2	0,1119
1373,1	183,1	138,8	0,1202
1373,4	183,5	140,0	0,1176
1369,3	181,7	150,2	0,0829
1366,3	178,0	157,2	0,0539
1363,1	176,4	153,4	0,0531
1361,0	177,6	134,6	0,1205
1357,0	176,4	140,3	0,0989
1352,9	173,1	140,3	0,0936
1348,9	173,4	138,9	0,0962
1343,0	171,1	136,8	0,0971
1341,1	166,0	136,8	0,0840
1337,2	166,2	141,3	0,0705
1333,2	166,0	147,0	0,0528
1329,3	163,1	150,1	0,0361
1325,6	160,8	152,1	0,0241
1321,8	158,2	153,0	0,0146
1318,2	156,0	153,0	0,0084



$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1314,6	154,0	152,0	0,0057
1311,0	152,2	151,0	0,0028

Área = 112,6  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 5,64 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 18,15 \cdot 10^{12} \text{ o/s.cm}$ , NTP

### Punto II-B

Presión total,  $P_B = 230 \text{ tor}$

1399,8	187,0	186,1	0,0021
1395,2	186,0	181,2	0,0065
1390,7	186,1	175,3	0,0260
1386,4	187,1	161,1	0,0634
1382,1	188,0	144,0	0,2158
1377,8	181,8	128,0	0,1972
1373,2	181,2	121,8	0,1726
1371,4	181,5	122,0	0,1725
1369,3	181,8	136,8	0,1235
1366,3	178,5	150,8	0,0733
1363,1	178,8	149,7	0,0722
1361,0	176,1	126,1	0,1450
1357,0	175,7	130,8	0,1282
1352,9	174,0	127,2	0,1360
1348,9	172,8	121,8	0,1448
1345,0	170,7	124,0	0,1387
1341,1	163,4	127,8	0,1109
1337,2	163,0	135,8	0,0846
1333,2	163,0	141,0	0,0622
1329,3	162,2	147,7	0,0406
1325,6	160,4	150,9	0,0266
1321,8	158,7	152,2	0,0175
1318,2	155,7	152,5	0,0091
1314,6	151,3	151,6	0,0054
1311,0	151,6	150,5	0,0032

Área = 145,4  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 7,27 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 23,41 \cdot 10^{12} \text{ o/s.cm}$  NTP

### Punto II-C

Presión total,  $P_C = 425 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	189,3	188,0	0,0085
1395,2	188,0	183,1	0,0115
1390,7	184,8	171,8	0,0317
1386,4	187,6	157,4	0,0762
1382,1	186,5	139,5	0,1252

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1377,8	181,3	124,8	0,1622
1375,1	181,5	120,5	0,1780
1373,4	181,9	121,7	0,1746
1369,3	180,4	137,9	0,1166
1366,3	175,8	150,0	0,0689
1365,1	174,5	147,0	0,0744
1361,0	178,2	124,7	0,1502
1357,0	174,6	129,1	0,1111
1352,9	172,9	126,0	0,1373
1348,9	171,6	122,9	0,1450
1345,0	169,2	123,2	0,1378
1341,1	164,1	127,0	0,1113
1337,2	165,6	136,9	0,0829
1333,2	164,0	141,9	0,0568
1329,3	161,0	148,3	0,0356
1325,6	159,7	151,0	0,0244
1321,8	156,4	151,4	0,0141
1318,2	154,0	151,3	0,0074
1314,6	152,7	150,5	0,0063
1311,0	150,5	149,8	0,0019

Área = 150,2  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 7,51 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 24,16 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm}$ , NTP

Punto II-D

Presión total,  $P_D = 700 \text{ ter}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	185,1	183,5	0,0037
1395,2	188,0	182,1	0,0139
1390,7	185,0	169,2	0,0388
1386,7	188,0	155,2	0,0833
1382,1	187,0	136,5	0,1367
1377,8	181,4	122,5	0,1707
1375,2	181,0	119,5	0,1803
1373,4	182,0	122,1	0,1734
1379,3	180,4	141,7	0,1049
1366,4	176,0	149,0	0,0723
1365,1	174,5	144,4	0,0921
1361,0	175,9	124,1	0,1515
1357,0	175,0	128,9	0,1327
1352,9	172,9	125,9	0,1401
1348,9	172,0	122,1	0,1488
1345,0	169,1	122,2	0,1411
1341,1	164,0	125,2	0,1172
1337,2	164,9	134,8	0,0875
1333,2	163,7	142,1	0,0614
1329,3	161,5	147,7	0,0387
1325,6	159,5	150,9	0,0242
1321,8	157,9	152,1	0,0163

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1318,2	155,1	151,5	0,0102
1314,6	152,9	150,5	0,0068
1311,0	151,1	150,1	0,0029
1307,4	149,1	148,5	0,0017

Área = 155,7  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 7,78 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 25,05 \cdot 10^{12} \text{ c/s. cm, NTP}$

### MEDIDA III

Presión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $p_3' = 3,26 \text{ cm f.b.}$  ( $p_3'$  medida = 3,23)

Presión corregida,  $p_3 = 0,00299 \text{ atm}$ ;  $p_{3L} = 0,01480 \text{ atm. cm}$

### Punto III-A

Presión total,  $P_A = 2,5 \text{ tor (SO}_2 \text{ puro)}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	188,0	187,3	0,0022
1395,2	186,5	185,3	0,0028
1390,7	187,3	180,2	0,0167
1386,4	187,1	172,1	0,0362
1382,1	187,7	163,4	0,0602
1377,8	184,0	154,0	0,0773
1375,0	181,7	149,8	0,0838
1373,4	181,6	149,9	0,0832
1369,3	181,1	155,5	0,0672
1366,3	178,7	161,9	0,0429
1365,1	176,9	160,2	0,0432
1361,0	175,8	145,2	0,0830
1357,0	175,5	148,8	0,0715
1352,9	173,4	148,5	0,0672
1348,9	171,4	146,5	0,0681
1345,0	169,8	144,7	0,0694
1341,1	165,0	143,5	0,0607
1337,2	164,7	146,7	0,0502
1333,2	164,4	149,9	0,0400
1329,3	161,9	152,4	0,0263
1325,6	159,2	151,1	0,0170
1321,8	157,6	153,5	0,0115
1318,2	154,6	152,3	0,0066
1314,6	152,5	151,5	0,0028
1311,0	150,7	150,0	0,0021

Área = 79,0  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 3,95 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 18,42 \cdot 10^{12} \text{ c/s. cm, NTP}$



Punto III-BPresión total,  $P_B = 225$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
1399,8	187,5	186,7	0,0019
1395,2	187,2	184,2	0,0070
1390,7	187,0	178,5	0,0201
1386,4	188,4	167,8	0,0503
1382,1	188,6	154,6	0,0864
1377,8	183,4	140,4	0,1161
1375,0	181,2	136,5	0,1231
1373,4	181,3	137,0	0,1217
1369,3	180,8	148,8	0,0845
1366,3	177,7	157,9	0,0513
1365,1	176,7	156,7	0,0522
1361,0	175,8	138,0	0,1051
1357,0	176,0	141,8	0,0939
1352,9	173,4	139,4	0,0958
1348,9	172,1	136,1	0,1019
1345,0	170,2	137,2	0,1000
1341,1	165,0	136,6	0,0821
1337,2	165,7	142,7	0,0649
1333,2	163,9	147,9	0,0445
1329,3	162,2	151,5	0,0296
1325,6	159,9	152,9	0,0195
1321,8	157,8	153,3	0,0126
1318,2	154,6	152,2	0,0068
1314,6	152,6	151,1	0,0043
1311,0	150,9	150,2	0,0020

Área =  $107,2 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 5,36 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 25,01 \cdot 10^{12} \text{ o/s.cm}$ , NTP

Punto III-CPresión total,  $P_C = 415$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
1399,8	186,0	185,0	0,0023
1395,2	186,0	183,3	0,0063
1390,7	184,1	175,1	0,0218
1386,4	184,6	186,8	0,0519
1382,1	185,0	151,0	0,0982
1377,8	180,4	137,0	0,1195
1375,0	180,2	135,5	0,1239
1373,4	181,2	137,0	0,1215
1369,3	182,5	150,0	0,0852
1366,4	177,2	157,0	0,0526
1365,1	174,6	154,0	0,0545
1361,0	175,3	137,3	0,1060
1357,0	175,0	141,0	0,0938

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1352,9	172,7	138,5	0,0952
1348,9	171,6	137,5	0,1026
1345,0	169,6	134,7	0,1000
1341,1	164,0	135,5	0,0829
1337,2	164,3	141,5	0,0649
1333,2	163,3	147,5	0,0442
1329,3	161,0	150,5	0,0293
1325,6	159,2	152,5	0,0188
1321,8	156,2	152,0	0,0119
1318,2	153,9	151,5	0,0068
1314,6	151,8	150,5	0,0037
1311,0	149,8	148,9	0,0026

Área =  $108,6 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 5,43 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 25,34 \cdot 10^{12} \text{ c/s. cm, NTP}$

Punto III-D

Presión total,  $P_D = 700 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	185,2	184,0	0,0031
1395,2	184,8	181,9	0,0072
1390,7	185,2	175,2	0,0242
1386,4	185,0	164,3	0,0516
1382,1	186,0	152,3	0,0969
1377,8	182,1	137,8	0,1210
1375,0	179,0	134,0	0,1258
1373,4	180,0	135,0	0,1250
1369,3	179,1	145,0	0,0893
1366,3	176,0	155,1	0,0549
1365,1	174,5	153,5	0,0556
1361,0	173,5	136,2	0,1059
1357,0	173,5	139,5	0,0946
1352,9	171,5	137,2	0,0969
1348,9	170,0	134,0	0,1033
1345,0	168,1	133,5	0,1001
1341,1	163,0	134,5	0,0835
1337,2	162,9	141,1	0,0624
1333,2	162,9	146,9	0,0448
1329,3	160,1	149,5	0,0296
1325,6	158,1	151,2	0,0194
1321,8	156,1	151,2	0,0138
1318,2	153,1	150,3	0,0081
1314,6	151,1	149,8	0,0037
1311,0	149,1	148,2	0,0026

Área =  $109,6 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 5,48 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 25,59 \cdot 10^{12} \text{ c/s. cm, NTP}$

Punto III-D (Medida con densitómetro)Presión total,  $P_D = 700$  tor (Abertura de rendija = 0, 150 mm)

$\text{cm}^{-1}$	$\log T_2/T$	$\log T_1/T_0$	$\log T_0/T$
1407,3	0,076	0,075	0,001
1402,7	0,075	0,070	0,005
1398,2	0,079	0,073	0,006
1393,6	0,092	0,073	0,019
1389,0	0,112	0,078	0,034
1384,7	0,151	0,075	0,076
1380,3	0,187	0,073	0,114
1375,9	0,202	0,073	0,129
1375,2	0,204	0,074	0,130
1371,6	0,184	0,075	0,109
1367,4	0,125	0,072	0,053
1366,9	0,122	0,075	0,047
1363,2	0,160	0,079	0,081
1361,0	0,185	0,075	0,110
1359,0	0,176	0,073	0,103
1356,6	0,164	0,075	0,089
1354,9	0,167	0,077	0,090
1351,0	0,178	0,074	0,104
1346,8	0,178	0,076	0,102
1342,8	0,162	0,069	0,093
1338,8	0,137	0,072	0,065
1334,8	0,122	0,075	0,047
1330,9	0,102	0,075	0,027
1323,1	0,084	0,073	0,011
1315,7	0,078	0,076	0,002

Area = 107,2  $\text{cm}^2$  ;  $B' = 6,36 \text{ cm}^{-1}$  ;  $B = 25,02 \cdot 10^{12} \text{ c/s.cm, NTP}$

MEDIDA IVPresión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $p' = 2,25$  cm f.b. ( $p'_4$  medida = 2,24)Presión corregida,  $p_4 = 0,002063$  atm;  $p_4 L = 0,01022$  atm.cmPunto IV-APresión total,  $P_A = 1,7$  tor ( $\text{SO}_2$  puro)

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1395,2	187,0	186,1	0,0021
1390,7	186,1	181,1	0,0118
1386,4	187,0	176,0	0,0263
1382,1	187,8	170,0	0,0433
1377,8	183,4	161,8	0,0545
1375,0	181,2	157,9	0,0592
1373,4	181,7	158,2	0,0600
1399,3	181,6	162,4	0,0485



$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1366,4	178,7	167,1	0,0291
1365,1	176,4	164,9	0,0293
1361,0	176,1	155,2	0,0604
1357,0	175,8	156,7	0,0499
1352,9	174,7	163,8	0,0489
1348,9	172,5	154,2	0,0486
1345,0	171,0	152,2	0,0506
1341,1	166,5	149,5	0,0467
1337,2	165,1	151,9	0,0363
1333,2	165,6	154,8	0,0294
1329,3	162,7	155,7	0,0190
1325,6	160,5	155,7	0,0131
1321,8	158,6	154,8	0,0107
1318,2	155,8	153,6	0,0061
1314,6	153,8	152,9	0,0026
1311,0	152,0	151,8	0,0006

Área = 112,6  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 2,82 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 19,02 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm, NTP}$

Punto IV-B

Presión total,  $P_B = 225 \text{ tor}$

1395,2	187,2	185,8	0,0032
1390,7	186,8	181,1	0,0135
1386,4	188,0	173,7	0,0345
1382,1	188,5	163,5	0,0619
1377,8	183,8	152,7	0,0806
1375,1	181,6	148,7	0,0867
1373,4	182,1	149,9	0,0844
1369,3	189,9	158,0	0,0611
1386,3	178,5	164,0	0,0368
1365,1	176,4	162,0	0,0370
1361,0	176,0	148,5	0,0737
1357,0	176,1	151,6	0,0650
1352,9	174,0	149,5	0,0658
1348,9	172,9	146,4	0,0721
1345,0	170,8	145,3	0,0701
1341,1	166,2	145,1	0,0589
1337,2	165,2	149,2	0,0442
1333,2	165,2	152,9	0,0337
1329,3	162,8	154,9	0,0216
1325,6	160,9	155,7	0,0142
1321,8	158,6	155,5	0,0087
1318,2	156,0	154,1	0,0053
1314,6	153,7	152,6	0,0032
1311,0	151,4	151,2	0,0005

Área = 149,0  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 3,73 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 25,16 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm, NTP}$

129  
Punto IV-C

Presión total,  $P_C = 415$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1395,2	188,6	186,1	0,0059
1390,7	186,2	179,7	0,0154
1386,4	188,7	173,2	0,0373
1382,1	183,3	163,1	0,0624
1377,8	182,6	152,2	0,0791
1375,1	182,0	148,0	0,0898
1373,4	182,7	149,0	0,0885
1369,3	182,3	157,3	0,0641
1366,3	178,0	163,7	0,0364
1365,1	176,1	161,1	0,0386
1361,0	177,1	148,0	0,0779
1357,0	175,5	151,2	0,0654
1352,9	174,0	148,7	0,0681
1348,9	172,8	146,0	0,0711
1345,0	170,7	145,0	0,0707
1341,1	165,2	145,2	0,0560
1337,2	165,7	149,5	0,0446
1333,2	165,4	153,5	0,0325
1329,3	162,2	155,2	0,0191
1325,6	160,7	155,8	0,0134
1321,8	158,5	155,0	0,0098
1318,2	155,6	173,7	0,0053
1314,6	153,6	152,0	0,0046
1311,0	151,0	150,5	0,0015

Área =  $152,2 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 3,81 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 25,71 \cdot 10^{12} \text{ o/s.cm, NTP}$

Punto IV-D

Presión total,  $P_D = 700$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1399,8	187,1	186,1	0,0025
1395,2	186,2	184,5	0,0040
1390,7	186,5	180,0	0,0154
1386,4	187,0	172,5	0,0351
1382,1	187,7	162,7	0,0631
1377,8	183,2	151,4	0,0829
1375,0	180,9	147,5	0,0886
1373,4	181,3	148,3	0,0872
1369,3	180,8	156,5	0,0627
1366,4	178,8	162,8	0,0408
1365,1	176,0	160,7	0,0396
1361,0	175,9	147,2	0,0773
1357,0	175,3	150,3	0,0669
1352,9	173,7	148,9	0,0667
1348,9	172,0	145,5	0,0726

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1345,0	170,1	144,6	0,0704
1341,1	164,9	143,7	0,0798
1337,2	164,4	147,2	0,0480
1333,2	164,8	152,5	0,0337
1329,3	161,7	154,2	0,0205
1325,6	159,9	155,1	0,0133
1321,8	158,0	154,9	0,0067
1318,2	155,0	153,4	0,0045
1314,6	152,8	151,9	0,0025
1311,0	150,0	149,6	0,0011

Area =  $154,2 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 3,85 \text{ cm}^2$ ;  $B = 26,06 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm, NTP}$

Punto IV-D (Medida con densitómetro)

Presión total,  $P_D = 700 \text{ tor}$  (Apertura de rendija =  $0,150 \text{ mm}$ )

$\text{cm}^{-1}$	$\log T_p/T$	$\log T_p/T_0$	$\log T_0/T$
1397,0	0,076	0,073	0,003
1392,4	0,087	0,073	0,013
1387,8	0,103	0,078	0,025
1383,6	0,112	0,075	0,037
1379,2	0,124	0,073	0,081
1375,5	0,163	0,073	0,090
1374,8	0,161	0,073	0,088
1370,5	0,135	0,075	0,060
1366,3	0,104	0,072	0,032
1362,1	0,149	0,079	0,070
1361,0	0,152	0,076	0,076
1358,0	0,137	0,073	0,064
1356,6	0,136	0,076	0,060
1353,9	0,138	0,077	0,061
1349,9	0,144	0,074	0,070
1345,8	0,142	0,076	0,066
1341,8	0,131	0,069	0,062
1337,8	0,116	0,072	0,044
1333,8	0,102	0,075	0,027
1329,9	0,092	0,075	0,017
1326,0	0,084	0,074	0,010
1322,2	0,079	0,073	0,006
1318,5	0,074	0,073	0,001
1314,8	0,074	0,072	0,002

Area =  $146,6 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 3,67 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 24,76 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm, NTP}$

En la figura 11 hemos representado, como ejemplo, los valores de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), de la medida III



0,12

Presiones totales 2,5, 225 y 700 to

log T<sub>0</sub>/T

0,02

1400 90 80 70 60 1350 40 30 20 10 1300  
 $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)

Figura 11- Representación de log T<sub>0</sub>/T frente a  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) para la Medida III de la Primera Serie de Medidas de la banda  $\nu_3$

de esta primera serie de medidas, (en la figura no se ha representado la gráfica correspondiente al punto III-C, intermedia entre la del B y D). En ella puede apreciarse que el aumento del área con la presión total es muy pequeño para las presiones mayores. Como veremos después, al emplear presiones totales mayores (medidas realizadas con la célula metálica) no se produce un aumento apreciable en el área de las bandas.

De manera análoga a esta primera serie de medidas, se han realizado otras tres series de medidas en la banda  $\gamma_3$ . Los valores finales obtenidos en estas cuatro series se resumen en las tablas V, VI, VII y VIII, respectivamente.

T A B L A V

PRIMERA SERIE de medidas de la banda  $\gamma_3$

L = 4,95 cm

T = 29,0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	P (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (o/s.cm, NTP)
5,30	0,03107	5,3	8,31	18,46
"	"	240	10,77	23,92
"	"	420	10,84	24,08
"	"	700	11,08	24,61
"	"	700	11,03	24,50 D
3,70	0,02144	3,7	5,64	18,15
"	"	230	7,27	23,41
"	"	425	7,51	24,16
"	"	700	7,78	25,05
2,50	0,01480	2,5	3,95	18,42
"	"	225	5,36	25,01
"	"	415	5,43	25,34
"	"	700	5,48	25,59
"	"	700	5,36	25,02 D
1,73	0,0114	1,7	2,82	19,02
"	"	225	3,73	25,16
"	"	415	3,81	25,71
"	"	700	3,85	26,03
"	"	700	3,67	24,76 D

En la primera columna,  $p'$  es la presión parcial de  $\text{SO}_2$  sin corregir, mientras que la presión empleada para calcular los valores de  $p_L$ , que aparecen en la segunda columna, están hechas todas las correcciones necesarias.  $P$  es la presión total de ensanchamiento utilizada. Las medidas realizadas con densitómetro se indican con  $D$  en la última columna.

T A B L A VI

SEGUNDA SERIE de medidas de la banda  $\nu_3$  $L = 4,95 \text{ cm}$  $T = 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$ 

$p'$ (tor)	$p_L$ (atm.cm)	$P$ (tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm, NTP)
12,30	0,0728	12,3	18,63	17,67
"	"	255	23,62	22,40
"	"	487	24,45	23,19
"	"	700	24,82	23,53
8,65	0,0511	18,6	13,49	18,21
"	"	254	17,09	23,08
"	"	491	17,80	24,04
"	"	700	18,17	24,53
6,07	0,0359	6,1	9,64	18,54
"	"	247	12,67	24,37
"	"	487	12,81	24,64
"	"	700	13,04	25,08

T A B L A VII

TERCERA SERIE de medidas de la banda  $\nu_3$  $L = 4,95 \text{ cm}$  $T = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 

$p'$ (tor)	$p_L$ (atm.cm)	$P$ (tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm, NTP)
10,92	0,0654	10,9	17,00	17,96
"	"	700	22,73	24,00
7,70	0,0459	7,7	12,34	18,56
"	"	700	16,30	24,52

## T A B L A VIII

CUARTA SERIE de medidas de la banda  $\gamma_3$ 

L = 4,95 cm

T = 23,0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	P (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm, NTP)
3,09	0,01852	3,1	5,20	19,39
"	"	700	7,11	26,48
2,18	0,01301	2,2	3,62	19,22
"	"	700	4,82	25,58
1,53	0,00913	1,5	2,739	20,69
"	"	700	3,468	26,20
1,10	0,00642	1,1	1,823	19,62
"	"	700	2,435	26,20
0,76	0,00450	0,8	1,391	21,33
"	"	700	1,691	25,93

En la figura 12 están representados los valores de  $B'$  frente a la presión total, para cada una de las presiones parciales de  $SO_2$  en las que se han efectuado medidas a varias presiones totales. En dicha figura, además de los valores contenidos en las tablas anteriores, que corresponden a medidas realizadas con la célula de vidrio (L = 4,95 cm), se han intercalado los resultados de todas las medidas realizadas con la célula metálica (L = 7,80 cm) a mayores presiones totales. En estas últimas medidas se ha efectuado una corrección de longitud de célula, para reducir los valores de  $B'$  a una célula de 4,95 cm, a fin de que se puedan comparar con los obtenidos con la célula de vidrio.

En la célula metálica se produce una absorción apreciable del  $SO_2$ , que se ha podido comprobar efectuando medidas de intensidades a distintos intervalos de tiempo, después de llenar la célula con el  $SO_2$ . Se ha visto de esta





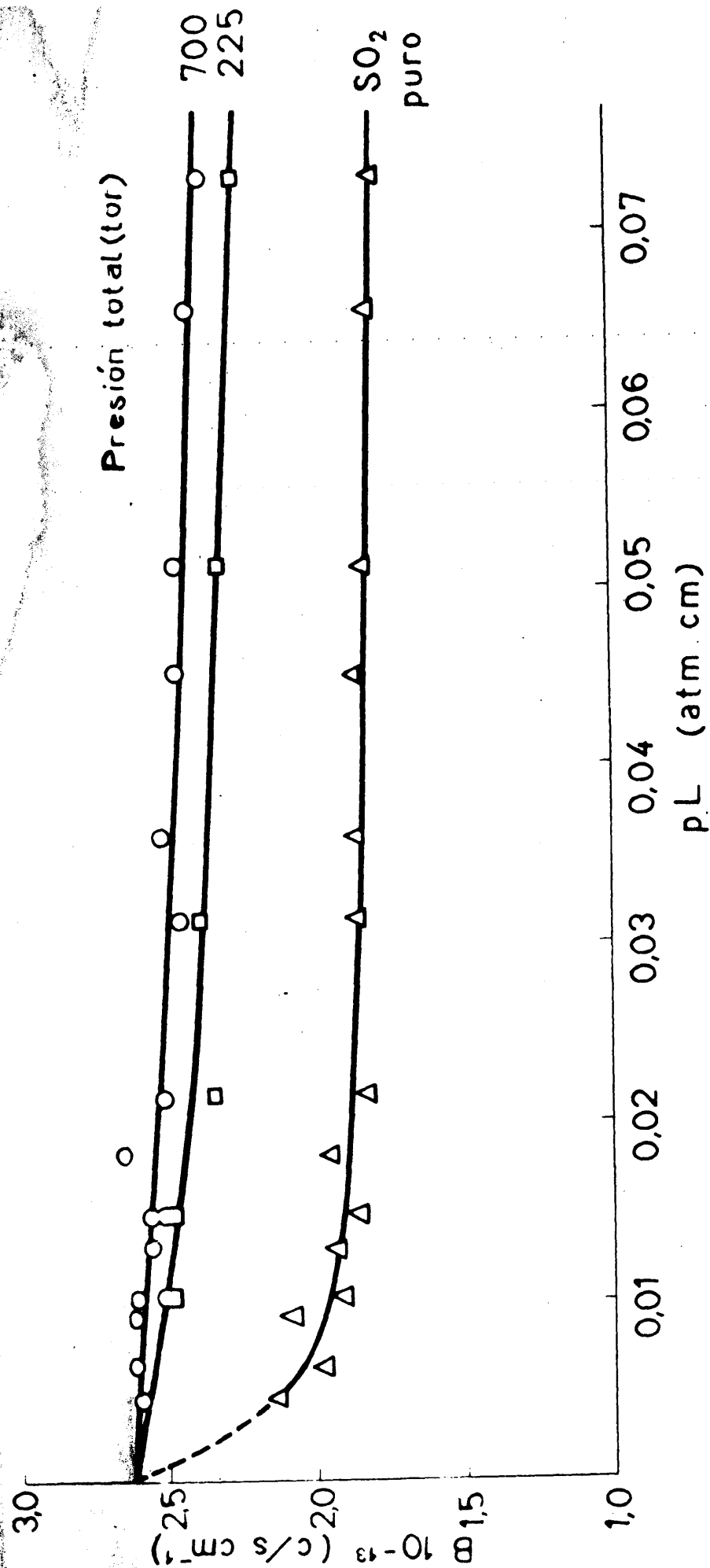


Figura 13- Representación de la intensidad aparente,  $B$ , frente a p.L., para la banda  $\nu_3$

ción de  $B'$  frente a  $pL$ . En la figura 14, hemos efectuado dicha representación, prescindiendo de las presiones totales intermedias, para mayor claridad.

Este tipo de extrapolación ha sido empleado por bastantes autores (36) (37) (38) y (39). En dicha representación es muy pequeña la dispersión de los puntos para las presiones bajas, por lo que la curva tiene muy buen aspecto y da la impresión de estar mejor realizadas las medidas y que es más pequeño el error en el valor extrapolado. Todo esto es completamente ilusorio, como vamos a ver brevemente. En efecto, la dispersión de las desviaciones verticales de los puntos en la representación de  $B'$  frente a  $pL$  (fig. 14), se debe al error absoluto de  $B'$ , que es algo menor para los puntos a bajas presiones, por lo que esta zona tiene muy buen trazado. En la representación  $B$  frente a  $pL$ , de estas medidas (fig. 13), la dispersión de las desviaciones verticales, se deben al mismo error absoluto de  $B'$  pero dividido ahora por  $pL$ , (error absoluto de  $B$ ) por lo que aumentará bastante a medida que  $pL$  tiende a cero. Sin embargo, es precisamente este error absoluto de  $B$ , el que interesa tener en cuenta, puesto que nos da directamente idea del error con que viene afectada la intensidad absoluta obtenida por extrapolación. En el método de la tangente lo que interesa tener en cuenta no es la dispersión de las desviaciones verticales de los puntos, sino la dispersión de la proyección de estas desviaciones sobre una paralela al eje de ordenadas de abscisa unidad. Estas desviaciones proyectadas, son equivalentes a las desviaciones de  $B$ , y naturalmente son mucho mayores a medida que  $pL$  tiende a cero. La representación

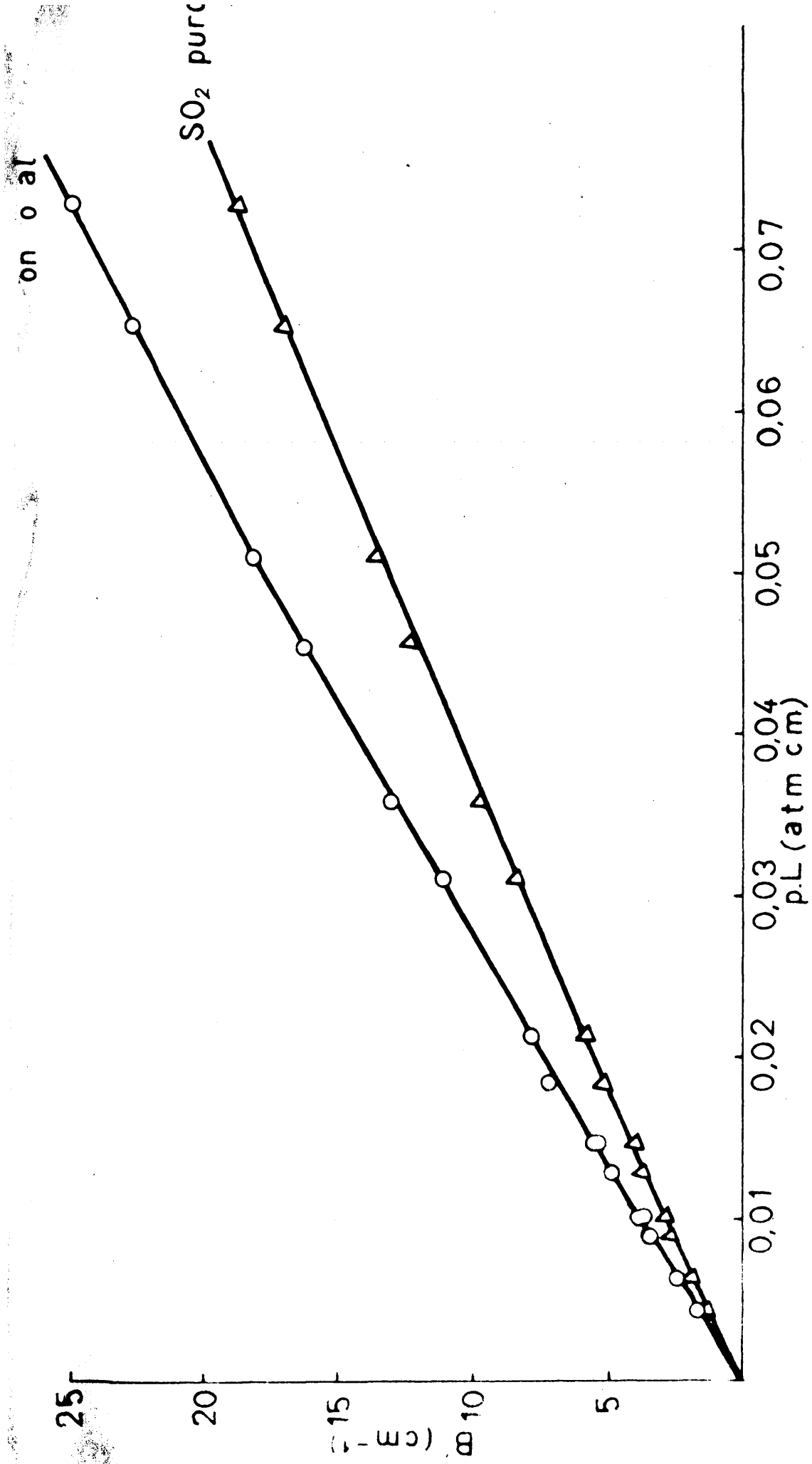


Figura 14- Representación de  $B'$  frente a  $pL$ , para la banda  $\nu_3$



de  $B'$  frente a  $pL$  es útil para ver la bondad del conjunto de medidas, ya que la curva que une los puntos tiene que pasar por el origen y debe tener siempre curvatura positiva (como ocurre en la fig. 14). Sin embargo, no se debe utilizar esta representación para obtener el valor de  $A$ , ya que en ella lo único que se hace es encubrir la dispersión de las medidas. En esencia, esto equivale, en la zona de bajas presiones, al empleo de escalas muy pequeñas con lo que al error de las medidas se suma el de la representación gráfica y además en el trazado de la tangente en el origen interviene bastante la apreciación personal como ya han hecho notar Crawford y Eggers (40).

Algunos autores (41) (42) (43) y (44) utilizan la representación de  $B'$  frente a  $pL$  para trazar una curva media y de ella tomar puntos suavizados con los cuales hacen la representación de  $B$  frente a  $pL$  para extrapolar el valor de  $A$ . Este procedimiento tiene todos los inconvenientes del método de la tangente y, a pesar de la buena apariencia de la representación de  $B$  frente a  $pL$ , con los puntos suavizados, el valor de la intensidad absoluta puede estar afectado de gran error, ocasionado por el trazado subjetivo de la curva media suavizada, en la zona de bajas presiones.

b) Banda fundamental  $\nu_1$ , a  $1.151 \text{ cm}^{-1}$ .

Como ejemplo de las medidas realizadas en esta banda damos a continuación en la Tabla IX los resultados obtenidos en la medida  $V$  de la primera serie de medidas (en las que se ha realizado también una medida con densitómetro)

T A B L A IXPRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$ Presión inicial de  $\text{SO}_2$ ,  $p'_0 = 93,11$  en f.b.Longitud de la célula  $L = 4,95$  cmTemperatura  $25,0$  °CMEDIDA VPresión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $p'_1 = 15,81$  en f.b. ( $p'_1$  medida  $15,89$ )Presión corregida,  $p_1 = 0,01470$  atm;  $p_1 L = 0,0728$  atm.cmPunto V-APresión total,  $P_A = 12,3$  tor ( $\text{SO}_2$  puro)

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1230,0	211,6	210,8	0,0016
1224,2	207,3	205,3	0,0042
1218,5	202,0	200,0	0,0043
1212,8	196,6	194,1	0,0053
1207,4	194,6	190,6	0,0090
1202,1	190,4	185,1	0,0122
1196,8	186,0	179,0	0,0166
1191,6	181,0	173,9	0,0174
1186,2	177,8	168,8	0,0226
1183,6	175,0	165,5	0,0242
1181,0	172,5	162,3	0,0265
1178,4	170,8	159,8	0,0289
1175,9	168,5	155,5	0,0363
1173,4	166,1	151,6	0,0399
1170,9	164,1	148,5	0,0434
1168,4	162,0	145,0	0,0481
1166,0	160,0	141,8	0,0524
1163,5	158,0	140,0	0,0525
1162,1	156,6	138,6	0,0530
1160,9	156,0	138,9	0,0504
1158,5	153,1	138,1	0,0448
1155,9	151,9	138,4	0,0404
1153,6	150,0	140,0	0,0284
1151,2	148,1	141,1	0,0210
1148,8	147,0	140,0	0,0219
1146,3	145,1	136,6	0,0262
1143,9	143,9	133,9	0,0312

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
1141,5	142,2	129,7	0,0400
1139,1	141,0	127,2	0,0447
1136,8	139,0	126,0	0,0426
1134,4	137,0	123,1	0,0464
1132,0	136,0	123,0	0,0436
1130,9	135,0	131,5	0,0458
1129,7	134,1	128,1	0,0443
1128,5	133,0	121,0	0,0411
1127,3	132,8	120,8	0,0411
1124,9	131,0	121,0	0,0345
1122,6	129,9	120,4	0,0330
1117,9	127,0	119,5	0,0264
1113,3	124,0	117,5	0,0234
1108,8	121,9	116,4	0,0201
1104,3	118,4	114,4	0,0149
1099,9	116,0	112,5	0,0133
1095,7	113,3	111,1	0,0085
1091,5	111,6	109,2	0,0080
1087,3	109,8	108,0	0,0072
1083,2	107,5	106,5	0,0041
1079,2	105,5	105,0	0,0021
1075,3	103,6	103,0	0,0021
1071,4	101,5	100,8	0,0030
1067,5	100,0	99,5	0,0022

Área = 279,9  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 3,498 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,318 \cdot 10^{12} \text{ o/s.cm, NTP}$

Punto V-B

Presión total,  $p_B = 255 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
1230,0	211,0	210,3	0,0014
1224,2	207,0	205,3	0,0036
1218,5	201,3	199,0	0,0050
1212,8	196,0	193,5	0,0056
1207,4	194,0	189,8	0,0095
1202,1	190,0	184,5	0,0128
1196,8	185,1	178,9	0,0147
1191,6	181,1	173,1	0,0196
1186,2	177,0	168,0	0,0226
1181,0	172,0	162,0	0,0260
1178,4	170,3	159,5	0,0285
1175,9	168,1	156,1	0,0321
1173,4	166,2	152,2	0,0382
1170,9	164,1	148,6	0,0491
1169,3	163,0	146,0	0,0478
1168,4	162,0	145,0	0,0481
1166,0	160,0	142,0	0,0518

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1163,5	157,2	139,8	0,0509
1160,9	156,0	139,0	0,0501
1158,5	153,7	138,7	0,0446
1155,9	152,0	138,9	0,0391
1151,6	150,1	140,6	0,0284
1151,2	148,4	141,1	0,0219
1148,8	147,0	139,7	0,0221
1146,3	145,9	137,4	0,0261
1143,9	144,0	133,0	0,0345
1141,5	142,1	129,6	0,0399
1139,1	141,0	127,0	0,0454
1136,8	139,0	125,5	0,0443
1135,5	138,1	124,0	0,0468
1134,4	137,5	123,8	0,0456
1132,0	136,0	122,3	0,0461
1130,9	136,0	122,5	0,0484
1129,7	134,9	122,9	0,0405
1127,3	133,0	121,0	0,0411
1124,9	132,0	121,0	0,0378
1123,7	130,9	120,2	0,0370
1122,6	130,0	120,0	0,0348
1120,3	125,0	118,8	0,0321
1117,9	127,0	118,8	0,0290
1113,3	124,5	117,0	0,0270
1111,1	123,0	116,0	0,0254
1108,8	121,9	116,7	0,0189
1104,3	119,0	114,9	0,0152
1099,9	110,0	113,5	0,0132
1095,7	114,0	111,2	0,0108
1091,5	112,0	109,8	0,0086
1087,3	110,1	107,6	0,0099
1083,2	108,7	106,5	0,0089
1079,2	106,0	104,5	0,0062
1075,3	104,0	102,8	0,0050
1071,4	102,0	100,9	0,0047
1067,5	100,9	100,0	0,0038
1063,8	100,0	99,4	0,0026
1060,0	99,0	98,6	0,0015

Área = 284,5  $\text{cm}^2$ ;  $B = 3,556 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,372 \cdot 10^{12} \text{ c/s.cm,NTP}$

Punto V-Q

Presión total,  $p_0 = 487 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1236,0	215,5	215,3	0,0004
1230,0	211,1	209,5	0,0033
1224,2	207,0	205,1	0,0040



$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1218,5	201,3	198,5	0,0061
1212,8	196,2	193,2	0,0067
1207,4	195,0	189,2	0,0209
1202,1	190,0	184,0	0,0139
1196,8	185,2	178,1	0,0170
1191,6	181,1	172,6	0,0209
1186,2	176,0	167,5	0,0215
1181,0	172,0	162,7	0,0268
1176,4	170,0	159,0	0,0291
1175,9	167,8	155,0	0,0343
1173,4	163,8	151,0	0,0406
1170,9	163,4	147,4	0,0447
1168,4	161,0	143,8	0,0491
1166,0	159,2	141,2	0,0521
1163,5	157,0	139,3	0,0539
1160,9	152,0	138,5	0,0489
1159,7	154,0	138,0	0,0476
1158,5	151,3	138,0	0,0457
1155,9	151,5	139,8	0,0349
1153,6	149,8	141,1	0,0299
1151,2	148,0	141,0	0,0210
1148,8	146,8	139,3	0,0228
1146,3	145,3	135,8	0,0294
1143,9	143,9	132,7	0,0352
1141,5	142,0	129,3	0,0407
1139,1	140,5	126,5	0,0456
1136,8	138,5	124,5	0,0463
1136,7	137,1	123,9	0,0439
1134,4	137,0	123,6	0,0447
1132,0	135,5	122,5	0,0438
1129,7	134,0	122,0	0,0407
1128,5	132,9	121,1	0,0404
1127,3	132,3	121,2	0,0381
1122,6	130,0	120,2	0,0340
1120,3	128,0	119,5	0,0298
1117,9	126,3	119,2	0,0251
1113,3	124,0	117,5	0,0234
1108,8	121,0	116,2	0,0176
1104,3	119,0	115,0	0,0148
1099,9	116,2	113,2	0,0114
1095,7	113,5	111,5	0,0077
1091,5	111,5	109,7	0,0071
1087,3	110,0	108,5	0,0060
1083,2	108,0	106,9	0,0044
1079,2	105,9	105,1	0,0033
1075,3	103,0	103,4	0,0021
1071,4	102,0	101,7	0,0013
1067,5	100,0	99,2	0,0035

Área = 283,2  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 3,540 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,357 \cdot 10^{12} \text{ o/s.cm, NTP}$

Punto V-BPresión total,  $P_D = 700$  tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
1236,1	209,0	208,3	0,0012
1224,2	204,0	202,2	0,0038
1212,8	193,2	190,5	0,0061
1202,1	187,0	182,0	0,0117
1191,6	178,4	170,5	0,0198
1181,0	169,4	158,9	0,0278
1175,9	165,5	151,9	0,0373
1170,9	160,9	144,5	0,0466
1168,4	159,5	141,5	0,0521
1166,0	156,9	138,8	0,0531
1163,5	154,8	136,7	0,0539
1160,9	153,1	136,1	0,0542
1158,5	151,5	136,2	0,0463
1155,9	149,4	137,3	0,0367
1153,6	147,9	138,9	0,0272
1151,2	146,0	138,5	0,0229
1148,8	144,9	136,4	0,0263
1146,3	143,4	133,6	0,0307
1143,9	141,7	129,8	0,0379
1142,6	140,4	127,7	0,0409
1141,5	139,8	127,5	0,0410
1139,1	138,5	124,5	0,0464
1136,7	136,5	122,6	0,0466
1135,2	135,4	121,5	0,0471
1134,4	134,9	121,6	0,0451
1132,0	133,6	119,6	0,0480
1129,7	132,2	119,7	0,0431
1128,5	131,4	118,9	0,0433
1127,3	131,0	119,0	0,0418
1122,6	127,8	117,8	0,0354
1117,9	124,7	116,6	0,0290
1113,3	122,1	115,3	0,0249
1108,8	119,6	114,0	0,0209
1099,9	114,3	111,0	0,0127
1091,5	110,0	107,6	0,0097
1083,2	106,3	104,6	0,0070
1075,3	102,2	101,0	0,0051
1067,5	99,5	98,7	0,0035
1060,0	97,0	96,0	0,0018

Área =  $289,9 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 3,624 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,437 \cdot 10^{12} \text{ o/m.cm, NTP}$

Punto V-D (Medida con densitómetro)Presión total,  $P_D = 700$  tor (abertura de rendija = 0,200 mm)

$\text{cm}^{-1}$	$\log T_f/T$	$\log T_f/T_0$	$\log T_0/T$
1247,7	0,077	0,076	0,001
1231,9	0,078	0,074	0,004
1217,2	0,082	0,073	0,007
1203,3	0,083	0,073	0,008
1189,9	0,094	0,074	0,020
1176,7	0,104	0,073	0,029
1164,0	0,128	0,074	0,034
1161,5	0,128	0,074	0,034
1159,0	0,122	0,074	0,048
1156,5	0,121	0,076	0,045
1154,0	0,103	0,078	0,025
1151,6	0,098	0,077	0,021
1149,1	0,098	0,073	0,023
1146,7	0,100	0,076	0,024
1144,2	0,108	0,077	0,031
1141,7	0,113	0,077	0,036
1139,3	0,117	0,077	0,040
1136,9	0,118	0,077	0,041
1134,5	0,120	0,077	0,043
1132,1	0,119	0,077	0,042
1129,7	0,116	0,077	0,039
1127,3	0,116	0,077	0,039
1124,9	0,111	0,077	0,034
1122,5	0,109	0,077	0,032
1115,4	0,097	0,077	0,020
1104,0	0,088	0,073	0,013
1093,0	0,081	0,073	0,008
1082,6	0,081	0,074	0,007
1072,5	0,080	0,074	0,006
1062,8	0,076	0,073	0,003
1053,2	0,074	0,072	0,002
1043,8	0,074	0,072	0,002
1034,6	0,073	0,072	0,001

Área =  $287,2 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 3,590 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,405 \cdot 10^{12} \text{ c/s.cm, NTP}$

En la figura 15 están representados, como ejemplo, los valores de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu (\text{cm}^{-1})$  para el punto V-A y el punto V-D. Las representaciones de los otros puntos son curvas intermedias entre estas dos y no se han hecho para no perder claridad en la figura.

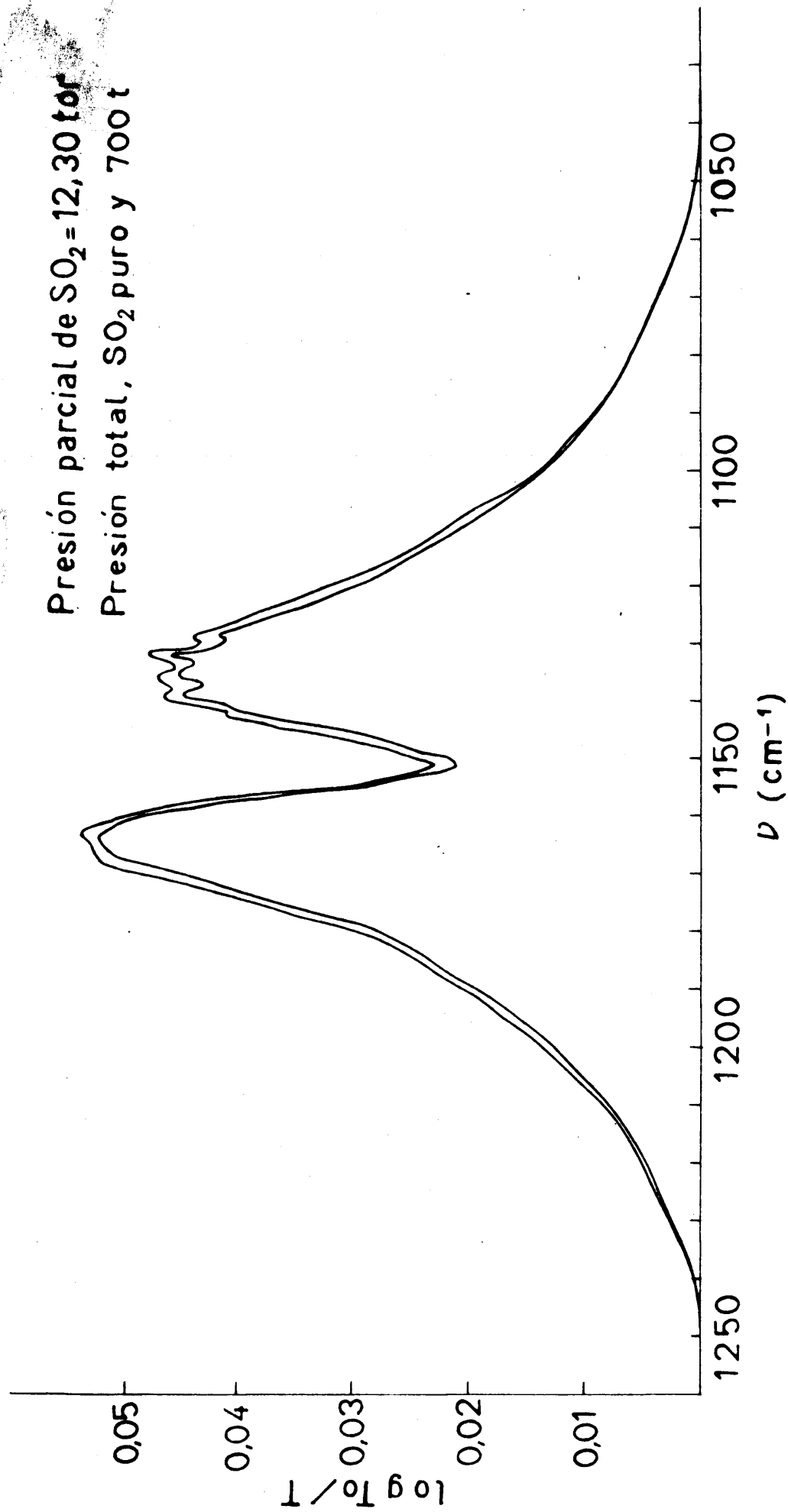


Figura 15-Representación de  $\log T_o/T$  frente a  $\nu(\text{cm}^{-1})$  para los puntos V-A y V-D de la banda  $\nu_1$



En las Tablas X y XI se dan respectivamente los valores finales obtenidos en las dos series de medidas realizadas en esta banda.

# T A B L A X

PRIMERA SERIE de medidas de la banda  $\nu_1$

L = 4,95 cm

T = 25,0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	$P$ (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{12}$ (o/s.cm, NTP)
50,19	0,3000	50,2	13,16	3,020
"	"	275	13,24	3,039
"	"	572	13,42	3,080
"	"	700	13,38	3,071
35,40	0,2110	35,4	8,98	2,937
"	"	239	9,73	3,183
"	"	629	9,70	3,171
"	"	700	9,72	3,179
24,86	0,1477	24,7	6,50	3,033
"	"	247	6,71	3,137
"	"	440	6,78	3,169
"	"	700	6,79	3,174
17,53	0,1036	17,5	4,626	3,080
"	"	250	4,686	3,120
"	"	470	4,666	3,107
"	"	700	4,740	3,156
12,30	0,0728	12,3	3,498	3,318
"	"	255	3,556	3,372
"	"	487	3,540	3,357
"	"	700	3,624	3,437
"	"	700	3,590	3,405 D
8,64	0,0511	8,6	2,422	3,271
"	"	254	2,528	3,414
"	"	491	2,578	3,481
"	"	700	2,507	3,386
"	"	700	2,574	3,476 D
6,07	0,03588	6,1	1,770	3,404
"	"	700	1,862	3,581
"	"	700	1,790	3,443

T A B L A   X ISEGUNDA SERIE de medidas de la banda  $\nu_1$ 

L = 4,95 cm

T = 22,5 °C

$p'$ (tor)	$p_L$ (atm.cm)	P (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{12}$ (c/m.cm, NTP)
31,44	0,1889	31,4	8,485	3,100
"	"	700	8,864	3,239
22,15	0,1325	22,2	5,955	3,100
"	"	700	6,230	3,243
15,53	0,0930	15,3	4,235	3,140
"	"	700	4,520	3,352
10,92	0,06535	10,9	3,056	3,228
"	"	700	3,122	3,297
7,70	0,04589	7,7	2,126	3,198
"	"	700	2,200	3,309

En la figura 16 están representados los valores de  $B'$  frente a la presión total, para cada una de las presiones parciales de  $SO_2$ . En esta figura puede verse que incluso el primer aumento de la presión total (de unos 250 tor), produce sólo un ligero aumento en las intensidades aparentes de la banda, lo que hace innecesario la realización de medidas a presiones totales superiores a una atmósfera.

En la figura 17 están representados los valores de  $B'$  frente a  $p_L$ , prescindiendo de los valores a presiones totales intermedias para mayor claridad. En esta figura se ve que las curvas tienen siempre curvatura positiva y pasan sin forzar por el origen, lo que nos prueba la bondad de las medidas realizadas.

En la figura 18 se han representado los valores de

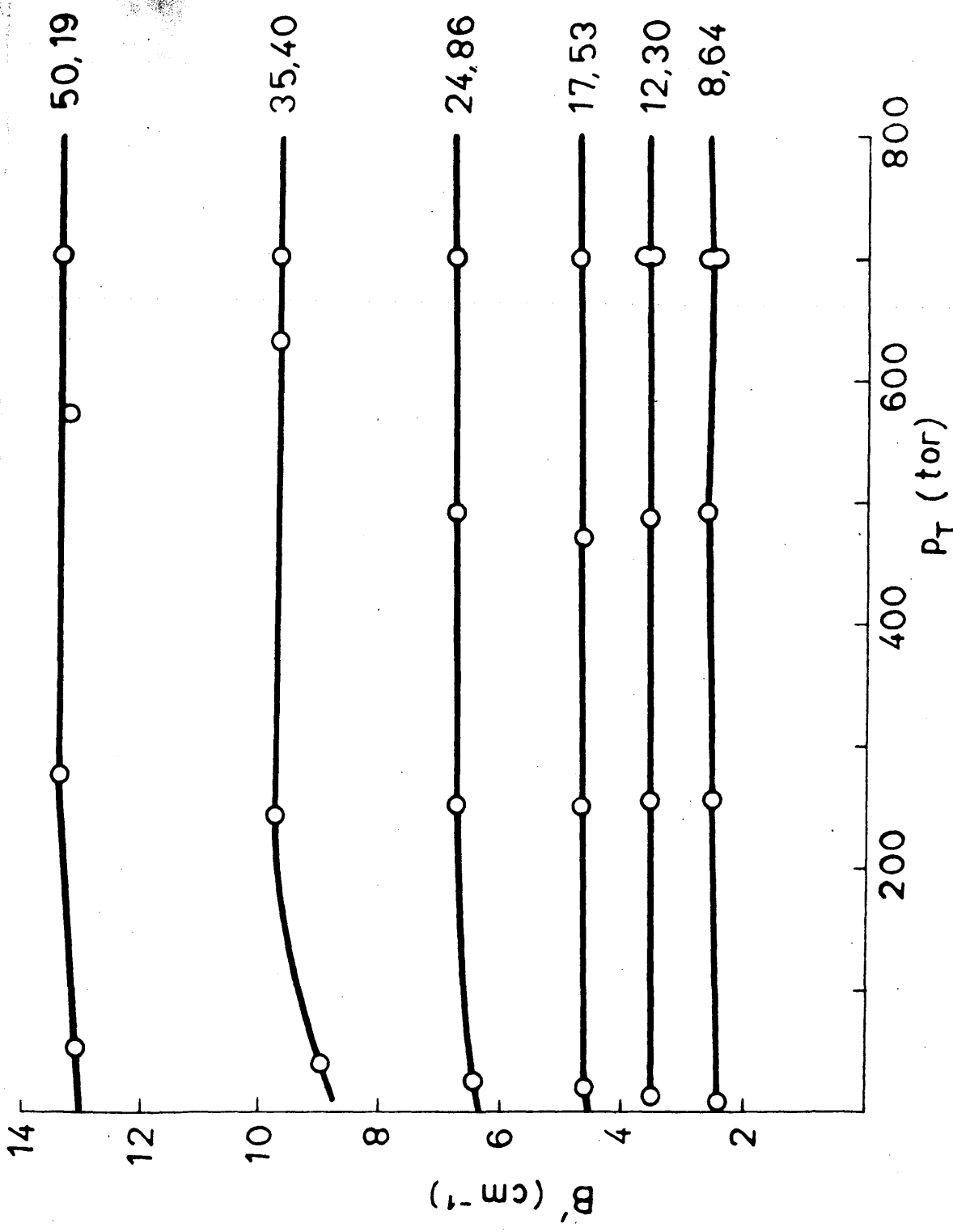


Figura 16 - Representación de B' frente a la presión total; banda  $\nu_1$

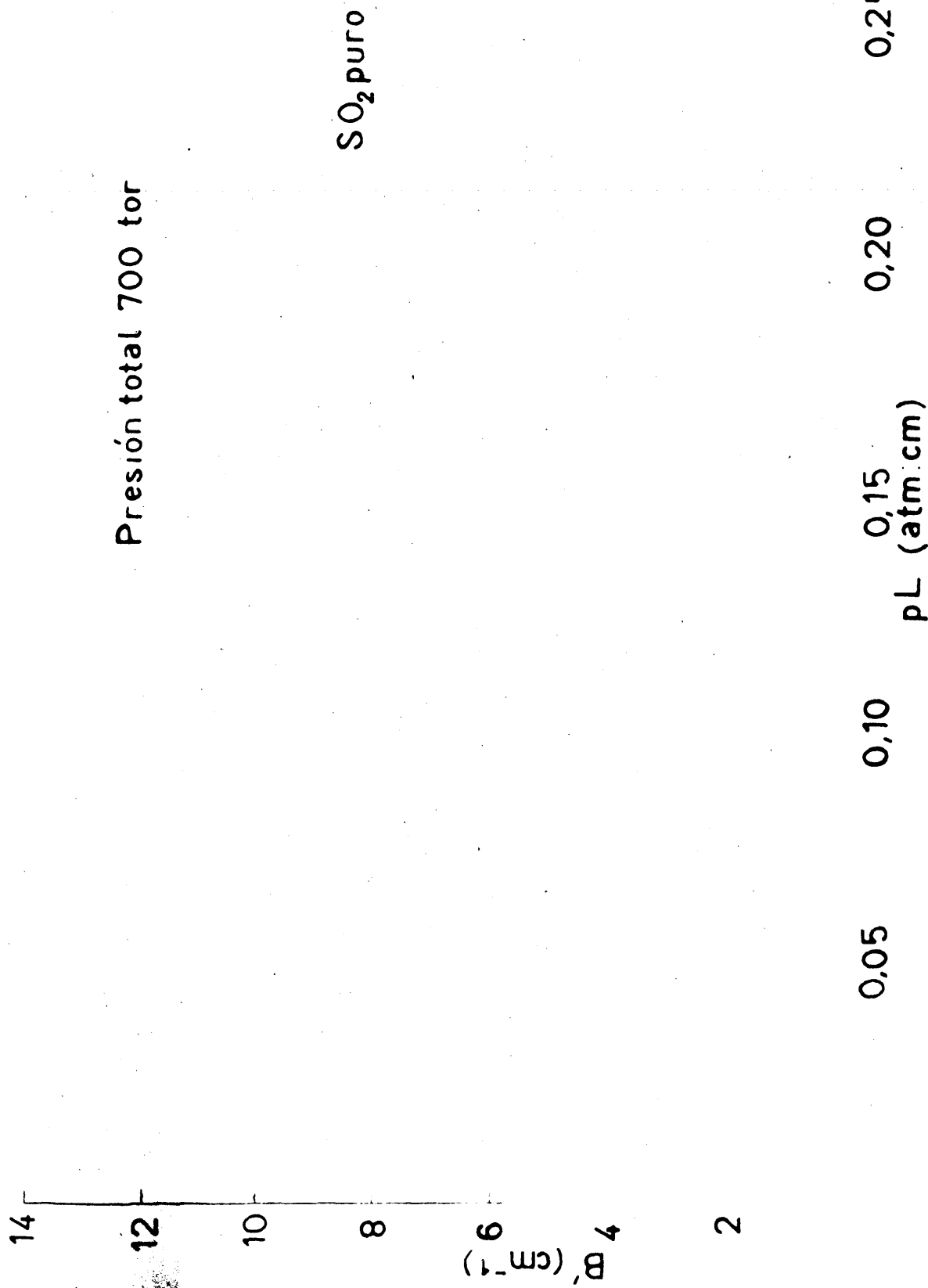


Figura 17- Representación de B' frente a pL, en la banda V<sub>1</sub>



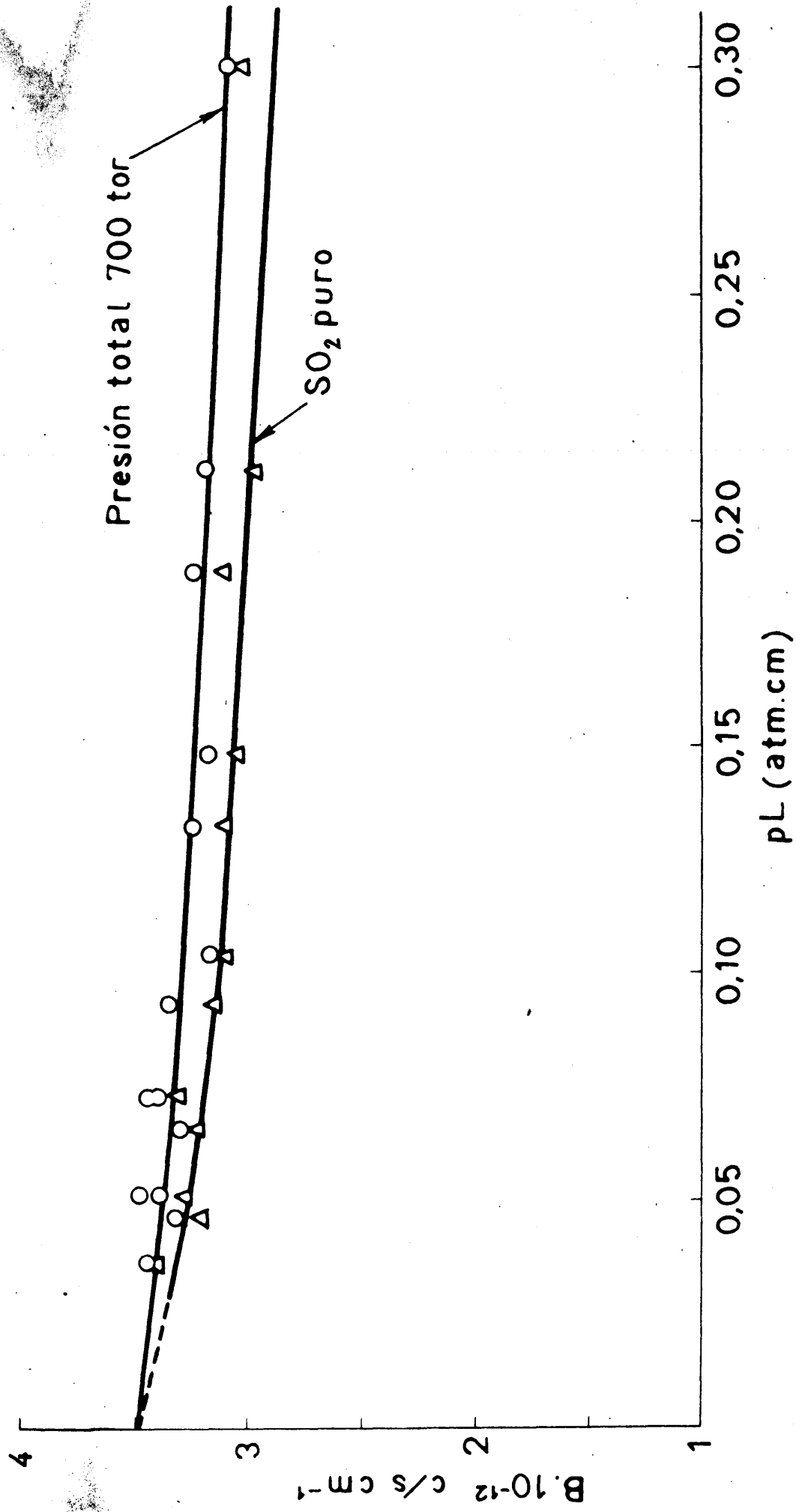


Figura 18- Representación de la intensidad aparente B, frente a  $pL$ , para la banda  $\nu_2$

B frente a  $p_L$ , prescindiendo, como en el caso anterior de los puntos correspondientes a presiones totales intermedias, que se suelen confundir con los de 700 tor de presión total. Extrapolando, en esta representación, los valores de B para  $p_L \rightarrow 0$ , se obtiene el valor de la intensidad absoluta,  $A_1$ , de la banda  $\nu_1$ , que resulta ser:

$$\underline{A_1 = 3,48 \cdot 10^{12} \text{ ciclos / seg.cm en NTP}}$$

c) Banda fundamental  $\nu_2$ , a  $517,5 \text{ cm}^{-1}$

Como ejemplo de las medidas realizadas en esta banda, damos a continuación en la Tabla XII los resultados obtenidos en una de las medidas intermedias (medida III de la Primera Serie de medidas).

### T A B L A   X I I

#### PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA $\nu_2$

Presión inicial de  $\text{SO}_2$ ,  $p'_0 = 123,0 \text{ tor}$

Longitud de la célula  $L = 4,95 \text{ cm}$

Temperatura  $20,0 \text{ C}$

#### MEDIDA III

Presión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $p'_1 = 65,03 \text{ cm f.b.}$

Presión corregida,  $p_1 = 0,06152 \text{ atm}$ ;  $p_1 L = 0,5112 \text{ atm.cm}$

Punto III-APresión total,  $p_A = 50,3$  ter ( $\text{SO}_2$  puro)

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
640,1	216,2	215,7	0,0010
632,5	212,1	210,8	0,0027
625,3	205,2	203,8	0,0030
618,6	187,8	185,6	0,0051
612,7	184,9	183,2	0,0040
607,3	178,4	174,6	0,0093
602,1	171,1	166,9	0,0108
597,1	163,0	156,5	0,0177
592,3	154,7	145,4	0,0269
587,7	145,4	134,3	0,0345
585,4	144,9	132,4	0,0392
583,2	142,9	128,6	0,0460
581,0	139,1	124,9	0,0468
579,0	136,7	120,3	0,0554
577,5	135,7	119,8	0,0541
574,8	129,5	110,8	0,0577
573,0	128,9	111,7	0,0622
570,3	123,8	102,1	0,0837
568,5	121,9	102,5	0,0753
566,1	118,9	94,2	0,1011
564,5	116,3	95,8	0,0842
562,0	114,1	87,2	0,1168
560,4	112,0	88,3	0,1032
557,9	109,1	80,3	0,1331
556,1	107,9	82,1	0,1146
553,7	103,9	72,6	0,1557
552,0	101,2	73,8	0,1371
549,7	97,9	65,1	0,1772
548,1	95,3	67,9	0,1472
545,6	92,0	55,7	0,2179
543,7	91,5	59,0	0,1906
541,6	88,1	48,3	0,2610
539,7	86,9	51,7	0,2255
537,6	83,8	40,0	0,3211
535,8	81,8	43,8	0,2713
533,8	80,1	36,3	0,3437
532,2	78,3	38,7	0,3060
530,1	75,8	33,7	0,3520
528,4	73,2	36,0	0,3082
527,6	72,1	34,9	0,3151
526,0	66,2	33,0	0,3023
524,3	67,5	36,4	0,2682
522,7	60,0	38,5	0,2340
521,2	65,1	43,3	0,1771
519,5	61,1	43,7	0,1456
517,9	58,9	44,0	0,1266

$\log T_0$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
516,4	57,1	42,3	0,1303
514,9	57,2	41,4	0,1404
513,4	56,8	37,0	0,1861
512,0	55,8	32,7	0,2320
510,5	54,0	28,7	0,2745
508,1	42,3	26,9	0,2887
506,1	51,5	26,1	0,2951
504,2	48,9	22,2	0,3429
504,7	47,8	24,3	0,2938
503,0	44,6	20,4	0,3400
501,5	43,1	22,9	0,2746
500,0	43,2	20,8	0,3174
498,5	42,6	23,1	0,2657
497,0	41,1	21,3	0,2854
495,7	39,6	23,4	0,2284
494,2	38,8	21,6	0,2543
493,0	36,7	23,2	0,1992
491,4	34,9	21,1	0,2185
490,1	33,8	22,6	0,1748
488,7	32,8	21,3	0,1875
487,4	31,8	21,7	0,1699
486,0	29,8	19,9	0,1753
484,9	28,3	20,5	0,1400
483,6	27,5	18,7	0,1675
482,3	27,5	20,3	0,1318
481,0	26,8	19,3	0,1425
479,8	26,1	19,5	0,1266
478,6	25,3	18,1	0,1454
477,3	24,6	18,1	0,1332
482,3	99,9	71,1	0,1476
481,0	97,1	70,9	0,1365
479,8	94,0	79,7	0,1299
478,5	91,0	67,8	0,1278
477,3	86,7	65,9	0,1191
476,1	82,5	63,3	0,1150
474,9	80,2	63,3	0,1027
473,7	74,3	59,3	0,0979
471,4	67,1	54,9	0,0871
469,2	64,9	54,4	0,0766
467,0	60,2	51,4	0,0686
464,8	56,9	49,3	0,0622
462,6	52,1	45,8	0,0560
460,5	47,9	43,1	0,0459
458,5	38,5	35,7	0,0328
456,4	38,2	35,6	0,0306
454,4	37,8	34,7	0,0372
452,4	33,8	31,9	0,0251
450,5	32,1	30,4	0,0236
448,5	29,4	28,1	0,0196
446,7	26,7	24,9	0,0303
444,7	24,0	23,0	0,0184
442,8	21,0	20,2	0,0168



$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
441,0	20,0	19,2	0,0177
439,2	18,8	18,3	0,0116

Área = 228,8  $\text{cm}^2$ ;  $B' = 22,88 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,089 \cdot 10^{12} \text{ c/s.cm, NTP}$

Punto III-B

Presión total,  $p_B = 290 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
632,5	211,8	211,0	0,0017
625,3	204,5	203,0	0,0032
618,6	188,0	185,0	0,0069
612,7	184,5	182,5	0,0047
607,3	178,0	174,0	0,0099
602,1	170,9	163,9	0,0129
597,1	163,0	156,0	0,0190
592,3	135,2	145,2	0,0289
587,7	145,0	134,0	0,0342
585,4	144,0	132,5	0,0361
583,2	142,9	128,1	0,0474
581,0	138,9	124,9	0,0461
579,0	135,6	119,8	0,0538
577,5	134,0	119,0	0,0515
574,8	129,0	110,4	0,0676
573,0	127,0	110,2	0,0616
570,3	122,8	101,6	0,0823
568,5	120,1	101,1	0,0748
566,1	118,0	93,0	0,1034
564,4	115,1	94,6	0,0852
562,0	112,2	86,1	0,1150
560,4	110,9	87,7	0,1019
577,9	107,2	79,2	0,1315
556,1	104,9	80,7	0,1139
553,7	102,4	70,9	0,1596
552,0	99,6	72,1	0,1403
549,7	86,9	63,1	0,1863
548,1	93,9	65,9	0,1538
545,6	91,1	54,1	0,2263
543,7	90,0	56,9	0,1991
541,6	87,1	47,2	0,2661
539,7	85,6	49,6	0,2370
537,6	83,0	38,8	0,3302
535,8	81,0	42,0	0,2852
533,8	78,8	34,3	0,3616
532,2	77,0	36,7	0,3218
530,1	74,9	31,7	0,3707
528,4	72,3	33,3	0,3367
527,6	71,1	33,3	0,3294

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
526,0	65,5	32,0	0,3111
524,3	66,9	35,7	0,2728
522,7	65,0	36,9	0,2460
521,2	64,2	41,2	0,1926
519,5	60,0	41,4	0,1611
517,9	57,9	42,9	0,1302
516,4	56,0	41,0	0,1354
514,9	56,0	40,2	0,1440
513,5	55,5	34,8	0,2027
512,0	54,1	32,3	0,2240
510,5	52,5	27,8	0,2761
509,1	51,4	24,9	0,3156
508,1	49,5	24,5	0,3054
506,2	49,9	20,9	0,3692
504,7	46,1	20,5	0,3115
503,0	42,0	19,0	0,3444
501,5	42,0	21,5	0,2908
500,0	42,0	19,5	0,3332
498,5	41,0	21,4	0,2763
497,0	39,6	19,5	0,3077
495,7	38,4	22,0	0,2419
494,2	37,0	20,1	0,2650
493,0	35,5	22,4	0,0200
491,4	33,6	19,5	0,2363
490,1	32,9	21,6	0,1827
488,7	31,5	19,8	0,2016
487,4	30,5	21,1	0,1600
486,0	29,1	19,3	0,1783
484,9	27,2	19,9	0,1357
483,6	26,9	18,1	0,1720
482,3	26,1	18,9	0,1402
481,0	25,4	18,4	0,1400
479,8	25,0	18,6	0,1284
478,6	23,0	16,5	0,1442
477,3	23,5	17,3	0,1330
482,3	102,0	71,0	0,1573
481,0	99,0	70,9	0,1450
479,8	96,0	70,0	0,1372
478,5	92,5	68,0	0,1336
477,3	89,0	66,0	0,1298
476,1	85,2	65,8	0,1162
474,9	82,0	64,1	0,1070
473,7	75,5	60,7	0,0947
471,4	69,8	56,3	0,0933
469,2	66,8	55,5	0,0805
467,0	62,0	52,2	0,0847
464,8	58,2	51,0	0,0573
462,6	53,9	47,1	0,0585
460,5	49,1	44,1	0,0468
458,5	39,8	37,3	0,0282
456,4	49,0	37,0	0,0339

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
454,4	39,0	36,2	0,0324
452,4	35,1	33,0	0,0256
450,5	33,9	32,4	0,0197
449,5	30,2	28,7	0,0221
446,7	27,9	26,5	0,0224
444,7	25,0	24,2	0,0141
442,8	22,1	21,4	0,0140
441,0	20,9	20,1	0,0170
439,2	19,6	19,3	0,0063

Área = 234,6  $\text{cm}^2$  ;  $B^t = 23,46 \text{ cm}^{-1}$  ;  $B = 3,168 \cdot 10^{12} \text{ c/s cm, NTP}$

Punto III-C

Presión total,  $P_C = 475 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
632,5	212,0	210,8	0,0025
625,3	205,0	203,0	0,0043
618,6	186,5	184,3	0,0052
612,7	184,5	181,4	0,0074
607,3	177,5	173,5	0,0099
602,1	170,0	165,0	0,0127
597,1	161,3	155,3	0,0165
592,3	153,2	145,2	0,0233
587,7	144,2	133,9	0,0322
585,4	144,1	131,9	0,0384
583,2	142,5	128,5	0,0434
581,0	137,9	124,4	0,0447
579,0	135,5	119,6	0,0542
577,5	133,9	118,7	0,0523
574,8	128,2	110,2	0,0664
573,0	127,6	110,0	0,0644
570,3	123,0	170,7	0,0868
658,5	119,6	100,4	0,0760
566,1	117,7	88,7	0,1228
564,4	116,2	94,1	0,0916
562,0	113,0	85,0	0,1237
560,4	110,9	86,6	0,1064
577,9	107,5	78,5	0,1365
556,1	105,5	79,5	0,1229
553,7	102,9	70,6	0,1636
552,0	100,9	70,9	0,1532
549,7	96,9	62,7	0,1991
548,1	94,2	65,0	0,1611
545,6	91,0	53,2	0,2331
543,7	90,0	55,7	0,2099
541,6	87,0	46,5	0,2720

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
539,7	85,2	49,0	0,2132
537,6	82,6	38,1	0,3361
535,8	81,0	41,5	0,2904
533,8	79,0	33,9	0,3674
532,2	77,0	35,9	0,3314
530,1	74,0	36,0	0,3058
528,4	72,0	33,0	0,3888
527,6	70,6	32,4	0,3382
526,0	65,0	31,0	0,3202
524,3	66,0	35,0	0,2705
522,7	64,9	36,9	0,2413
521,2	64,1	40,9	0,1915
519,5	60,0	41,7	0,1580
517,9	58,0	42,9	0,1310
516,4	55,5	40,5	0,1368
514,9	56,0	39,9	0,1472
513,4	55,1	34,6	0,2021
512,0	54,8	32,3	0,2296
510,5	52,7	27,6	0,2809
509,1	51,1	24,4	0,3210
508,1	49,5	23,9	0,3162
506,2	47,2	20,0	0,3729
504,7	46,1	21,5	0,3313
503,0	42,0	18,0	0,3680
501,5	41,9	20,0	0,3212
500,0	42,0	18,0	0,2680
498,5	41,1	20,2	0,3085
497,0	40,0	18,0	0,3468
495,7	28,5	21,4	0,2550
494,2	37,0	19,5	0,2782
493,0	35,0	20,4	0,2344
491,4	33,9	19,1	0,2492
490,1	32,9	20,8	0,1991
488,7	31,9	20,0	0,2028
487,4	30,5	21,0	0,1621
486,0	29,0	19,5	0,1836
484,9	28,2	18,9	0,1738
483,6	26,6	17,7	0,1769
482,3	26,9	18,9	0,1532
481,0	25,8	17,6	0,1588
469,8	25,0	18,0	0,1587
478,6	24,2	17,2	0,1483
477,3	23,1	17,1	0,1306
482,3	101,2	70,2	0,1588
481,0	98,0	70,2	0,1449
479,8	95,5	69,4	0,1386
478,5	92,0	68,0	0,1313
477,3	88,0	66,5	0,1217
476,1	65,0	65,5	0,1165
474,9	81,1	73,9	0,1028
473,7	74,2	59,4	0,0966
471,4	68,6	55,6	0,0912



$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
469,2	65,5	54,5	0,0798
467,0	81,2	52,1	0,0699
464,8	57,2	51,2	0,0481
462,6	52,9	46,9	0,0523
460,5	48,4	44,1	0,0404
458,5	39,0	36,2	0,0323
456,4	39,0	36,2	0,0323
454,4	38,0	36,0	0,0234
452,4	34,6	32,9	0,0219
450,5	32,9	31,9	0,0134
448,5	29,8	29,1	0,0103
446,7	27,5	26,0	0,0164
444,7	27,2	23,6	0,0109
442,8	21,5	20,8	0,0144
441,0	20,0	19,3	0,0154
439,2	19,0	18,9	0,0023

Area =  $241,7 \text{ cm}^2$  ;  $B' = 24,17 \text{ cm}^{-1}$  ;  $B = 3,264 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm, NTP}$

Punto III-D

Presión total,  $P_D = 700 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
632,5	213,5	212,7	0,0016
625,3	206,2	205,0	0,0023
618,6	191,5	189,7	0,0041
612,7	182,0	181,5	0,0012
607,3	175,0	172,6	0,0060
602,1	168,0	163,6	0,0099
597,1	160,0	154,1	0,0163
592,3	152,8	144,1	0,0255
587,7	143,1	131,8	0,0357
585,4	141,9	130,5	0,0364
583,2	139,9	126,5	0,0437
581,0	136,1	121,9	0,0476
579,0	133,4	117,7	0,0551
577,5	131,1	115,3	0,0558
574,8	126,3	108,1	0,0666
573,0	125,7	108,6	0,0635
521,5	120,3	98,8	0,0855
568,5	118,1	98,9	0,0770
566,1	115,9	92,5	0,1027
564,4	113,3	92,1	0,0900
562,0	110,7	84,0	0,1199
560,4	108,9	84,7	0,1091
577,9	105,9	76,7	0,1401

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
556.1	103.9	78.7	0.1206
553.7	100.7	69.4	0.1617
552.0	98.7	70.0	0.1492
549.7	94.9	61.2	0.1905
548.1	92.3	62.9	0.1666
545.6	89.1	51.6	0.2372
543.7	87.9	54.2	0.2100
541.6	85.4	44.6	0.2821
539.7	84.8	48.6	0.2418
537.6	81.3	36.4	0.3490
535.8	78.1	38.9	0.3027
533.8	76.8	32.1	0.3789
532.2	75.1	34.3	0.3403
530.1	72.3	29.5	0.2893
528.4	70.1	31.6	0.3460
527.6	69.2	31.7	0.3390
526.0	64.0	29.9	0.3305
524.3	64.2	33.0	0.2890
522.7	63.0	35.2	0.2528
521.2	62.0	39.4	0.1969
519.5	58.0	39.3	0.1690
517.9	56.1	40.8	0.1383
516.4	54.1	38.9	0.1432
514.9	53.9	38.7	0.1439
513.4	53.6	33.9	0.1990
512.0	52.6	30.7	0.2338
510.5	50.7	25.6	0.2968
509.1	49.6	23.5	0.3244
508.1	47.9	22.3	0.3320
506.2	46.0	18.7	0.3909
504.7	44.7	20.5	0.3368
503.0	40.8	16.8	0.3853
501.5	50.0	18.0	0.3229
500.0	40.5	70.0	0.3770
498.5	39.4	19.2	0.3145
497.0	38.2	17.0	0.3516
495.7	37.0	19.4	0.2804
494.2	35.4	17.3	0.3121
493.0	33.5	19.3	0.2395
491.4	32.3	17.2	0.2737
490.1	31.1	19.8	0.1961
488.7	30.3	18.2	0.2214
487.4	29.8	19.6	0.1820
486.0	27.7	17.6	0.1969
484.9	26.3	17.5	0.1769
483.6	25.5	16.3	0.1943
482.3	25.1	17.9	0.1468
481.0	25.0	17.0	0.1624
479.8	23.9	17.1	0.1454

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
478,6	23,1	16,4	0,1488
477,3	22,3	16,1	0,1415
482,3	101,0	70,3	0,1574
481,0	98,1	69,9	0,1472
479,8	95,2	69,0	0,1398
478,5	92,1	67,4	0,1382
477,3	88,9	66,1	0,1287
476,1	84,8	64,6	0,1182
474,9	81,8	62,6	0,1162
473,7	75,4	59,1	0,1058
471,4	67,8	54,3	0,0964
469,2	63,9	53,1	0,0777
467,0	61,0	51,7	0,0718
464,8	57,2	50,2	0,0567
462,6	52,9	46,6	0,0530
460,5	48,9	44,4	0,0419
458,5	38,5	35,7	0,0328
456,4	38,9	36,0	0,0336
454,4	37,9	35,2	0,0221
452,4	34,2	32,7	0,0195
450,5	32,9	31,5	0,0189
448,5	30,0	29,0	0,0147
446,7	27,5	26,5	0,0161
444,7	24,7	23,6	0,0198
442,8	21,2	20,4	0,0167
441,0	20,8	20,2	0,0227
439,2	19,5	19,1	0,0090

Area =  $246,0 \text{ cm}^2$ ;  $B' = 24,60 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B = 3,322 \cdot 10^{12} \text{ e/s.cm,NTP}$

Los valores de  $T$  y  $T_0$  correspondientes a las frecuencias menores, están medidos con mayor abertura de rendija que los restantes, para aumentar como se dijo, la relación señal/ruido en esta zona, que de otro modo sería muy pequeña.

En la figura 19 están representadas, como ejemplo, los valores de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu (\text{cm}^{-1})$  para los puntos A y D de esta medida.

En las Tablas XIII y XIV se resumen los valores finales obtenidos en las dos series de medidas realizadas en esta

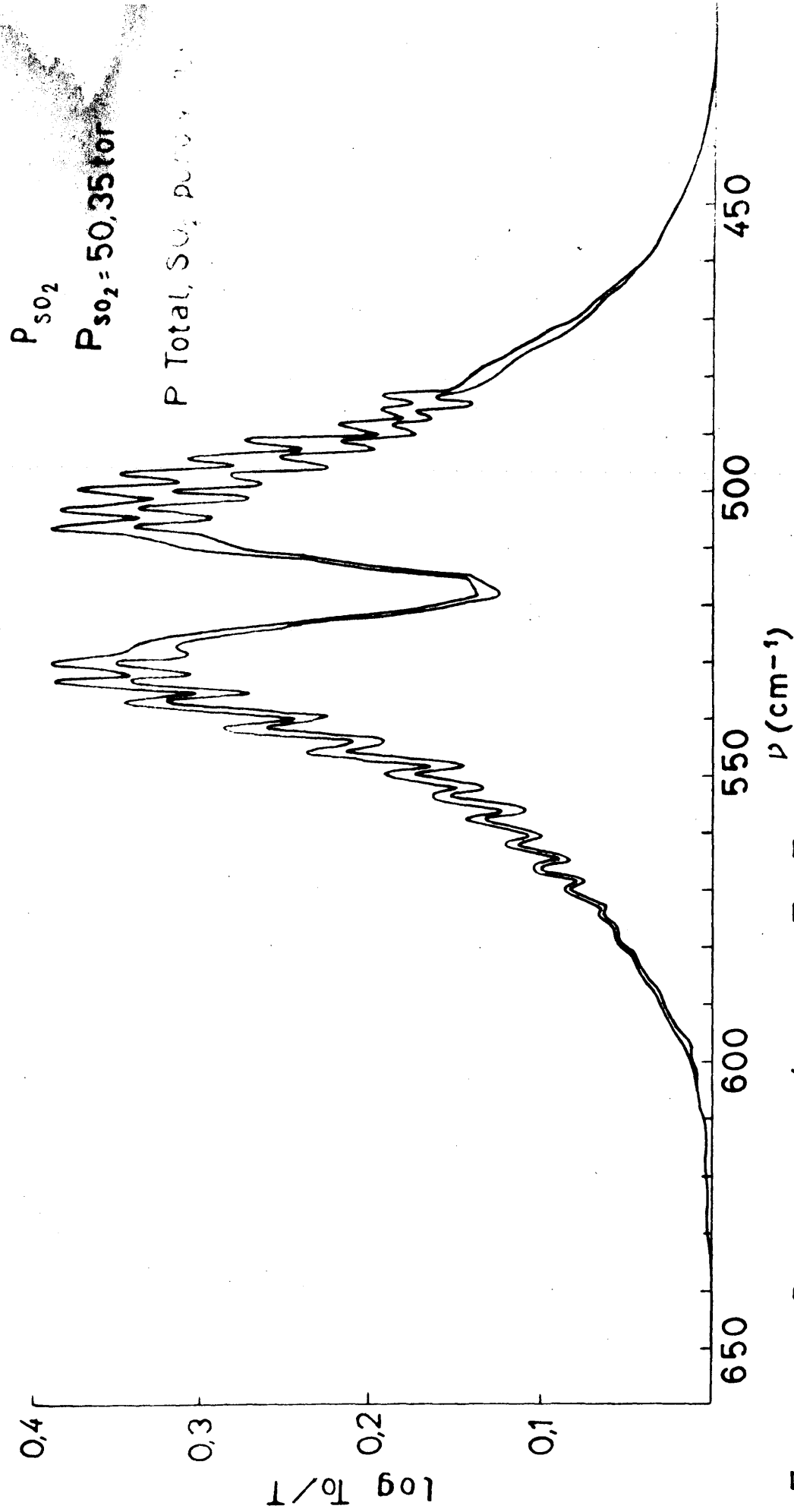


Figura 19 - Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu (\text{cm}^{-1})$  para los puntos III-Ay III-D de la banda  $\nu_2$



banda,  $\nu_2$ . No se han efectuado medidas con densitómetro, ya que, mediante el mismo, es difícil localizar los numerosos máximos y mínimos de intensidad que presenta la banda, y las medidas serían muy poco precisas.

T A B L A XIII

PRIMERA SERIE de medidas de la banda  $\nu_2$

L = 8,31 cm

T = 20,0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	$P$ (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{12}$ (c/s.cm, NTP)
123,0	1,248	123,0	55,64	3,077
"	"	700	59,56	3,294
79,3	0,804	79,3	35,56	3,050
"	"	280	38,81	3,329
"	"	475	38,67	3,317
"	"	700	40,28	3,455
50,35	0,5112	50,4	22,88	3,089
"	"	290	23,46	3,168
"	"	475	24,17	3,264
"	"	700	24,60	3,322
33,03	0,3306	33,0	15,28	3,190
"	"	290	15,91	3,320
"	"	475	16,80	3,506
"	"	700	17,06	3,562
21,12	0,2139	21,1	9,93	3,204
"	"	290	10,04	3,240
"	"	475	9,95	3,209
"	"	700	10,97	3,538
13,69	0,1384	700	7,15	5,567

T A B L A   X I VSEGUNDA SERIE de medidas de la banda  $\nu_2$ 

L = 8,31 cm

T = 22,0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	P (tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{12}$ (o/s.cm, NTP)
100,1	1,009	100,1	44,86	3,069
"	"	290	46,38	3,173
"	"	475	45,89	3,140
"	"	700	47,92	3,279
63,83	0,640	63,8	28,23	3,044
"	"	700	30,38	3,276
41,03	0,4139	700	20,88	3,482
26,49	0,2677	700	12,83	3,308
17,07	0,1732	17,1	8,20	3,249
"	"	700	8,50	3,387

En la figura 20 están representados los valores de  $B'$  frente a las presiones totales para las distantes presiones parciales de  $\text{SO}_2$ . Como en la banda  $\nu_1$ , se ve también aquí que el aumento de la intensidad aparente de la banda  $\nu_2$  es muy pequeño al aumentar la presión total.

En la figura 21 se han representado los valores de  $B'$  frente a  $pL$ , prescidiendo, como siempre, de los puntos a presiones totales intermedias. También en esta banda se ve que la curva pasa por el origen.

En la figura 22 están representados los valores de  $B$  frente a  $pL$ , también sin puntos a presiones totales intermedias. El valor de la intensidad absoluta,  $A_2$ , de la banda  $\nu_2$ , obtenida por extrapolación resulta:

$$A_2 = 3,58 \cdot 10^{12} \text{ ciclos / seg.cm} \quad \text{en NTP}$$

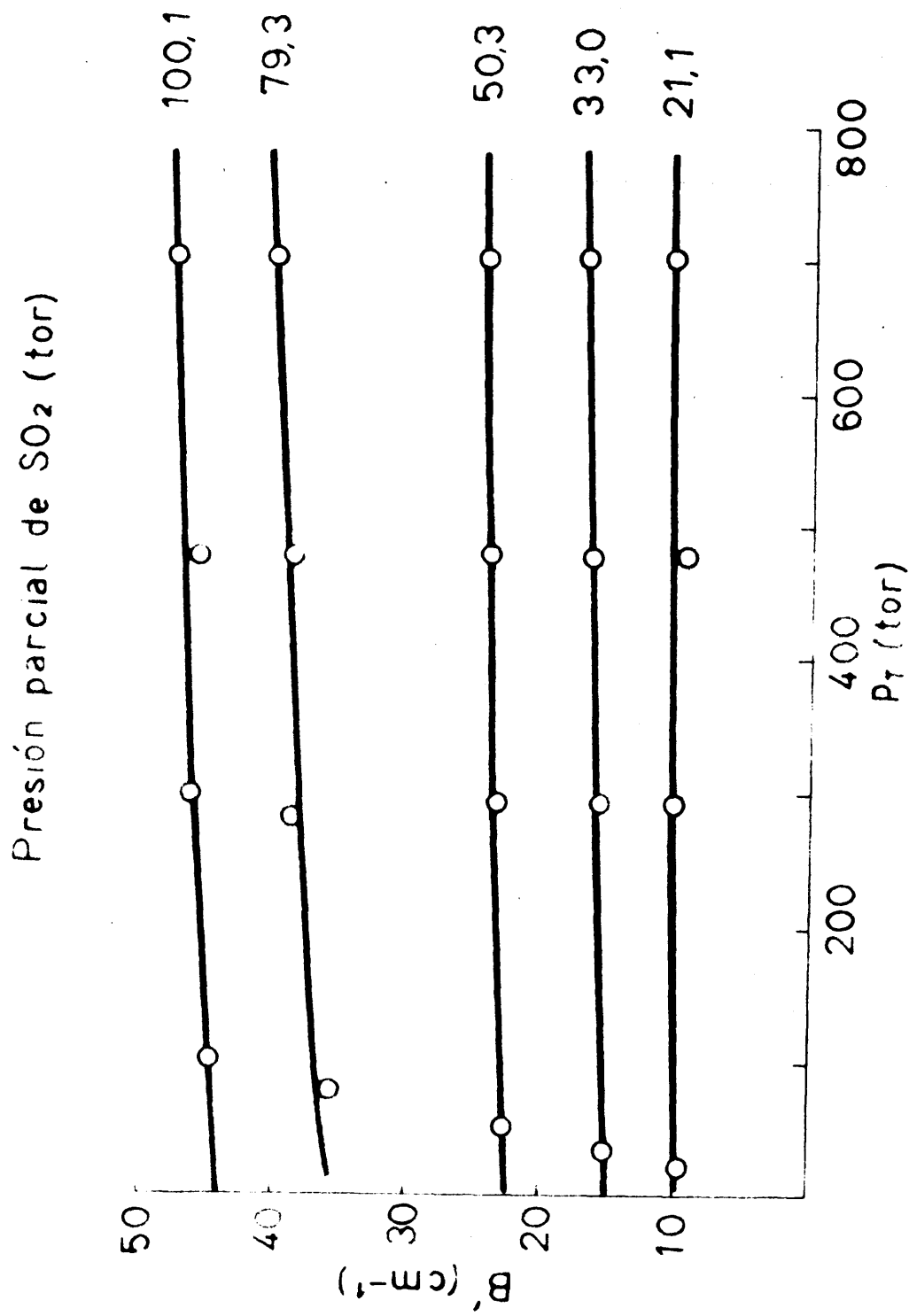


Figura 20 – Representación de B' frente a la presión total, banda  $\nu_2$

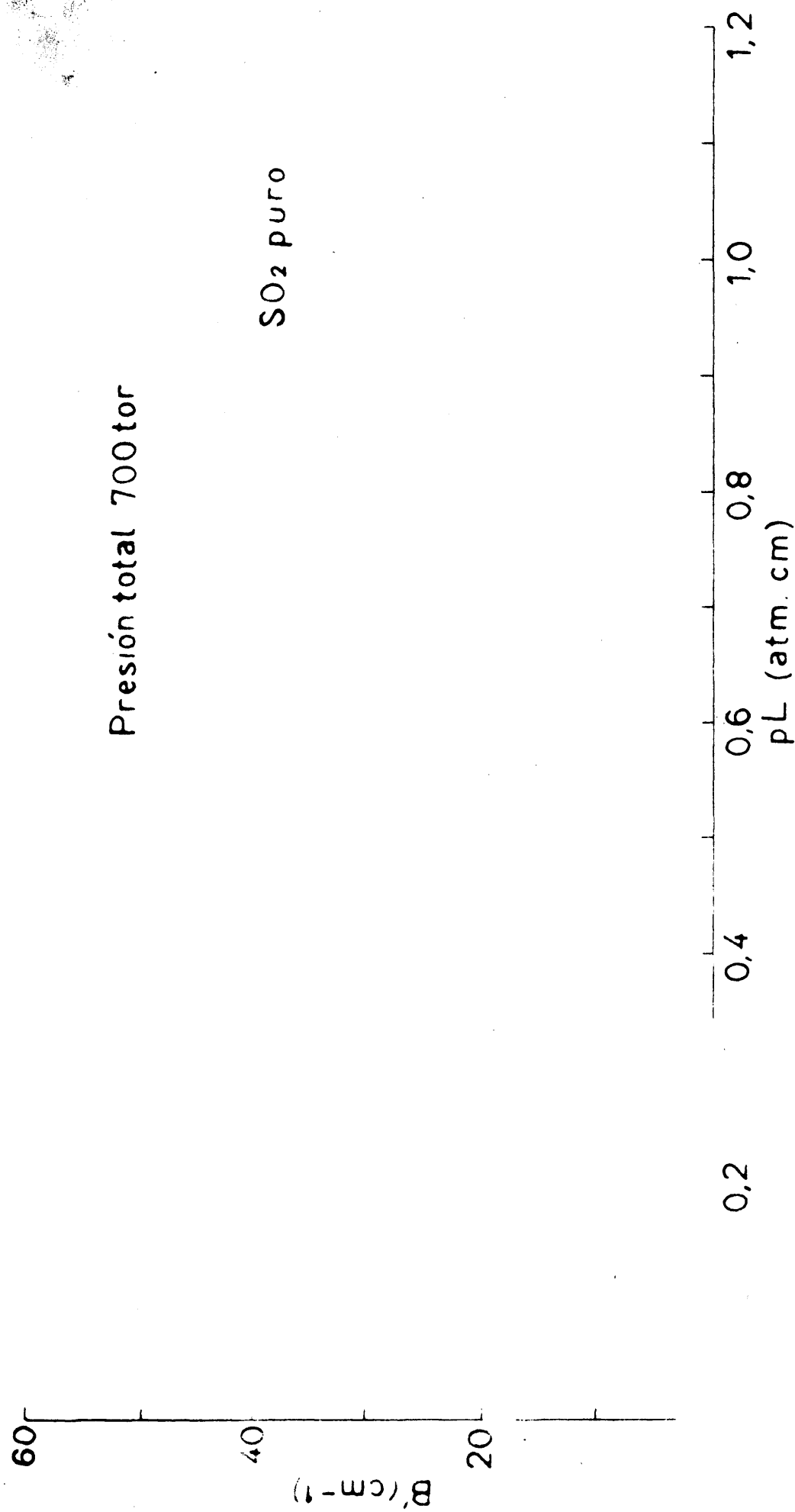


Figura 21- Representación de B' frente a pL, en la banda  $\nu_2$



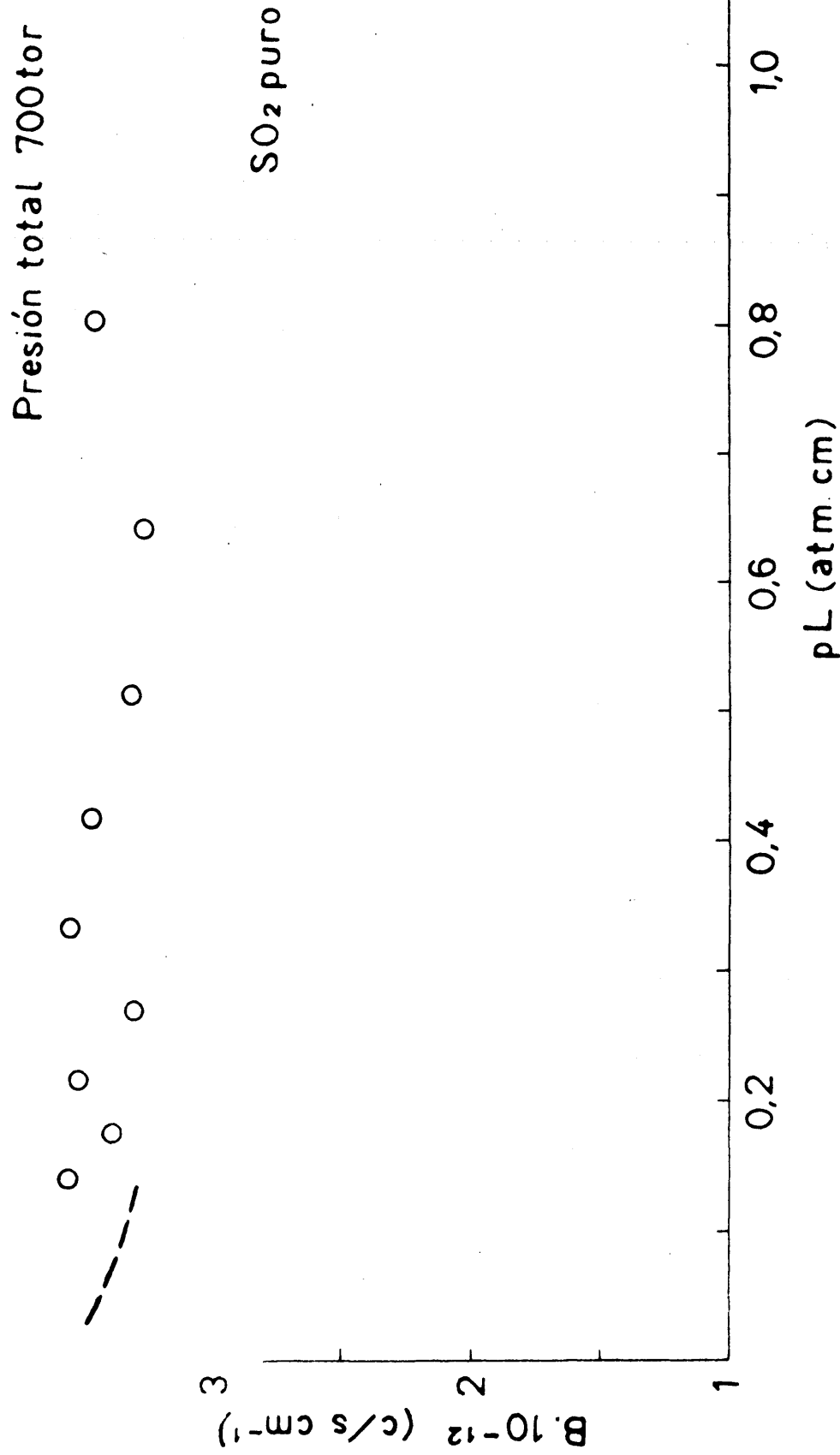


Figura 22- Representación de la intensidad aparente B, frente a  $pL$ , para la banda  $\nu_2$

## d) Precisión de las medidas

Es interesante examinar brevemente la precisión de las medidas realizadas, como garantía de validez de los resultados obtenidos a partir de ellas y que discutiremos en el capítulo siguiente:

En la descripción y discusión de la técnica experimental hemos visto que la precisión con que puede medirse la intensidad aparente de una banda,  $B$ , venía limitada principalmente por las características del espectrógrafo, siempre que en las demás operaciones del proceso de medida se tomen las precauciones necesarias.

Como ya dijimos, en la medida de  $T_0/T$  influyen varias causas de error, principalmente la falta de constancia de la emisión de la fuente de radiación y de la amplificación, no linealidad del sistema detector-amplificador y ruido del mismo. Trabajando en las condiciones detalladas en I-C, el error probable en la medida de  $T_0/T$ , debido a estas causas, es del orden del 1% o algo menor cuando se miden bandas a bajas presiones, que presentan una absorción pequeña. Por lo tanto, el error probable de  $\log T_0/T$  es aproximadamente 0,005.

No es fácil determinar el error con que viene afectado  $B' = \int_b \log T_0/T \, d\nu$ . Lo podemos estimar, sin embargo, suponiendo que la integral se determina mediante una suma  $B' \approx \sum_i \log T_{0i}/T_i \Delta\nu_i$  y sin tener en cuenta el pequeño error que por esto se introduce, al no ser  $\log T_0/T$  una función lineal en cada intervalo  $\Delta\nu_i$ , y que está prácticamente eliminado

cuando determinamos la integral por el método gráfico. De esta forma, el error probable de  $B'$ ,  $\xi_{B'}$ , vendrá dado por

$$\xi_{B'} = \left( \sum_i \xi_i^2 \Delta^2 \nu_i \right)^{1/2} \cong (\xi^2 n \Delta^2 \nu)^{1/2} = \xi n \Delta \nu / (n)^{1/2}$$

en donde  $\xi_i$  es el error absoluto de  $\log T_0/T$ , que suponemos constante,  $n$  el número de medidas de  $T_0/T$  realizadas;  $n \Delta \nu$  representa el intervalo de integración, esto es la anchura de la banda en  $\text{cm}^{-1}$ .

En la banda  $\nu_3$ ,  $n \Delta \nu = 100 \text{ cm}^{-1}$  y  $n = 25$  con lo que resulta  $\xi_{B'} = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Para las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  es  $n \Delta \nu = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $n = 50$  con lo que  $\xi_{B'} = 0,15$ .

Como puede apreciarse en las figuras 14 y 17 (representación de  $B'$  frente a  $pL$  para las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_1$ ) la desviación vertical de los puntos respecto a la curva media es, en general, menor de  $0,1$  y  $0,15 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En la figura 21, (banda  $\nu_2$ ) las desviaciones de los puntos son mayores, (aproximadamente  $\xi_{B'} = 0,4$ ) lo cual se debe a que esta banda (zona del prisma de bromuro potásico) como ya dijimos, la relación señal/ruido es bastante menor sobre todo para las menores frecuencias, y por tanto el error de  $\log T_0/T$  es mayor que el de las primeras bandas de la zona del prisma de cloruro sódico.

Estos errores de  $B'$  son los que dan idea de la bondad de las medidas realizadas. Sin embargo, lo que mas interesa es ver su influencia en los valores de  $B$ , lo que depende mucho de la presión de  $\text{SO}_2$  utilizado. El error absoluto de  $B$ ,  $\xi_B$ , es igual al error absoluto de  $B'$  dividido por el producto de  $pL$ , por lo que a presiones bajas estos errores,  $\xi_B$  se hacen muy grandes y son los que limitan las menores presiones a las que

se pueden exceptuar medidas, y, por lo tanto, limitan en definitiva la presión con que se puede determinar la intensidad absoluta extrapolada.

Como puede apreciarse en la figura 13, para la banda  $\nu_1$ , la desviación de los puntos de la curva media, es, en general menor del 3%. Puede estimarse, por lo tanto, que la precisión con que viene determinada dicha curva media (B frente a pL) en la zona de bajas presiones es aproximadamente del 2%.

Para las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  (figuras 18 y 22) estimamos que las curvas medias en las zonas de bajas presiones vienen afectadas de un error del 3 y 4 % respectivamente. Estos errores son menores que los consignados en la bibliografía por diversos autores, (36), (37), (38), (40), (41) y (43), evaluados a partir de la dispersión de sus propios resultados, que son en general, del 5 al 10%. Estas grandes dispersiones pueden atribuirse en algunos casos al espectrógrafo utilizado, principalmente causados por luz falsa (43); pero, en general, se deben también a causas diferentes del espectrógrafo, como hacen notar Penner y Weber (37),: medida de la presión y temperatura; determinación de áreas; falta de precaución en la obtención de los espectros, etc.. Cuando se comparan las medidas de intensidades de una misma banda, realizadas por distintos autores, se encuentran sin embargo, discrepancias mayores, en general del 10%, (37), (39), (45) y (46). Estas no pueden atribuirse a errores accidentales, que son a los que hasta ahora nos hemos referido, sino a graves causas de error sistemáticas, que con frecuencia no se toman en consideración. Dichos errores sistemáticos se deben fundamentalmente a falta de pureza



de la sustancia problema, adsorción de la misma en la célula de medida, mal trazado sistemático de la línea de fondo y error en la medida de la longitud de la célula.

En cuanto a la pureza de la sustancia, no siempre tenida en la consideración que merece, nos hemos preocupado, como ya dijimos, de realizar medidas con dos muestras de  $\text{SO}_2$ , totalmente independientes. La concordancia de los resultados de las distintas series de medidas nos garantizan la pureza de las muestras utilizadas.

El error debido a la adsorción es despreciable en nuestro caso (con células de vidrio) como hemos comprobado obteniendo espectros después de 24 y 48 horas de llenada la célula.

La concordancia de las medidas realizadas con densitómetro, que no pueden tener error sistemático de fondo, con las medidas ordinarias, demuestran la ausencia en estas últimas de errores sistemáticos por mal trazado de la línea de fondo.

La longitud de la célula, como vimos en I-C, puede determinarse en nuestro caso, con suficiente precisión para que no se produzca un error sistemático apreciable.

En particular la falta de pureza de la sustancia (muchas veces impurificada por aire) y su adsorción en células metálicas, notada también por varios autores (36), (38) y (46), pueden conducir a valores francamente bajos de la intensidad absoluta.

En general no es fácil conocer la importancia de los errores sistemáticos; pero en nuestro caso, por haber tomado cuidadosas precauciones para evitarlos, estimamos que dichos errores no alcanzan el 2%.

Como ya hemos dicho, la intensidad absoluta de la banda A, se obtiene por extrapolación de los valores de B. Por lo tanto, la exactitud de A dependerá:

1º) De lo bien determinada que quede la curva B (pL), fundamentalmente en la zona de las menores presiones, junto con la proximidad de dicha zona al punto de extrapolación.

2º) Del conocimiento que tengamos de la forma de la curva B(pL) en el entorno  $pL = 0$ , donde no se pueden hacer medidas. Esta última causa impide acotar el límite máximo del valor obtenido de A (el límite mínimo está acotado puesto que como demostramos en I-B, siempre ha de ser  $A \geq B$ ).

Hemos intentado acotar el valor máximo de A, llegando a la conclusión de que esto no es, en general posible. En efecto, desarrollando en serie de Taylor la función B(pL) en el entorno  $pL = 0$ , se obtiene;

$$B = A - pL \int_b \frac{(\alpha - \bar{\alpha})^2}{2} d\nu' + \frac{(pL)^2}{2!} \int_b \frac{(\alpha - \bar{\alpha})^3}{3} d\nu' - \frac{(pL)^3}{3!} \int_b \frac{(\alpha - \bar{\alpha})^4 - 3[(\alpha - \bar{\alpha})^2]^2}{4} d\nu' + \dots \quad [II-4]$$

donde los valores medios tienen el mismo significado que en [I-C, 52]. Como entonces vimos:

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = - \int_b \frac{(\alpha - \bar{\alpha})^2}{2} d\nu' \quad [II-5]$$

es siempre negativo. Sin embargo, la derivada segunda

$$\left[ \frac{d^2 B}{d(pL)^2} \right]_{pL=0} = \int_b \frac{(\alpha - \bar{\alpha})^3}{3} d\nu' \quad [II-6]$$

puede ser en principio negativa o positiva según sea la forma de la función  $\alpha(\nu)$ . En el primer caso, (si la derivada segunda fuese negativa) podríamos asegurar que, la pendiente de B(pL)

manteniéndose negativa, iría disminuyendo en valor absoluto al acercarse a  $p_L = 0$ . Ello permitiría, en ciertos casos, acotar el valor máximo de A. Pero si la derivada segunda es positiva, la pendiente de  $B(p_L)$  va siempre aumentando y no es posible en ningún caso acotar el valor máximo de A.

En las figuras 13, 18 y 22 puede verse que con sólo la curva del  $SO_2$  puro no sería posible hacer una extrapolación satisfactoria. Sin embargo en las curvas superiores, donde la función  $\alpha(\nu)$  se ha suavizado suficientemente por expansión, puede suponerse que [6] es muy pequeña, puesto que las desviaciones  $(\alpha - \bar{\alpha})$  positivas y negativas se compensarán en gran parte y además, en este caso, serán muy pequeñas. Con ello se tiene cierta garantía en cuanto a la forma de la extrapolación realizada.

Teniendo en cuenta la precisión ya discutida, de los valores de B, en la zona de menores presiones y la proximidad de dicha zona al punto  $p_L = 0$ , estimamos que los errores probables con que vienen afectadas las intensidades absolutas, obtenidas por extrapolación, son del orden del 3, 6 y 8% respectivamente para la banda  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  y  $\nu_2$ . Con esto los valores de las intensidades resultan:

$$A_3 = 26,4 \pm 0,8 \cdot 10^{12} (\text{o/seg}) \text{cm}^{-1} \text{ en NTP}$$

$$A_1 = 3,5 \pm 0,2 \cdot 10^{12} \quad " \quad " \quad "$$

$$A_2 = 3,6 \pm 0,3 \cdot 10^{12} \quad " \quad " \quad "$$

Los errores probables que limitan el valor máximo de A sólo tienen significado suponiendo que se ha realizado la extrapolación de manera aceptable, esto es supuesto que en

el desarrollo en serie de B [4] los términos en  $(pL)^2$  y superiores no tengan excesiva importancia. En todo caso el error por ello cometido sería por defecto, no perdiendo por esto validez, los errores probables que limitan el valor mínimo de A.

Estando ya redactada la presente Memoria ha aparecido en la bibliografía unas medidas de intensidades de las bandas del  $SO_2$  realizadas por Eggers et al. (47). Los valores obtenidos son:

$$A_3 = 16,06 \cdot 10^{12} (\text{g/seg}) \text{ cm}^{-1} \text{ en NTP}$$

$$A_1 = 2,26 \cdot 10^{12} \quad " \quad " \quad "$$

$$A_2 = 2,57 \cdot 10^{12} \quad " \quad " \quad "$$

La dispersión de los valores de  $B'$ , como puede verse en la figura 23, copia exacta de la publicada por dichos autores, es mayor que la nuestra y por ello dan un error probable en los valores de A del 10%. Por otra parte, los menores valores de  $B'$  que se han medido, son aproximadamente dobles que los nuestros por lo que es mas incierta ~~extrapolación~~ <sup>extrapolación</sup>, que realizan por el método de la tangente, a pesar de haber sido criticado con anterioridad por el mismo Eggers (40). Si se representasen los valores de B correspondientes a los puntos de la banda  $\frac{1}{2}$  en función de pL se obtendría una curva con pendiente positiva lo que, como hemos demostrado, es imposible que ocurra en la realidad. Estos errores no pueden explicar sin embargo, los valores obtenidos, francamente mas bajos que los nuestros. Por ello es necesario admitir otras graves causas de errores sistemáticos. El que la curva B (p) pase por debajo del origen en la banda  $\frac{1}{2}$  de las medidas de dichos autores, hace sospe-



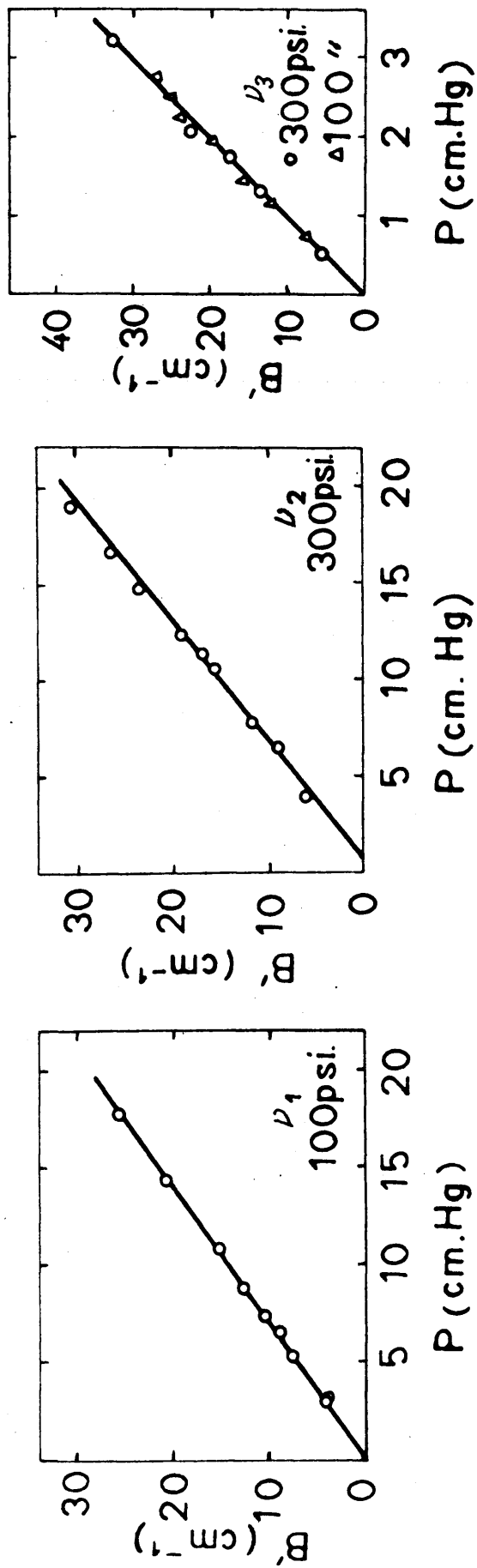


Figura 23 - Representación de  $B'$  frente a  $p_{so_2}$ , según las medidas de Eggers et al, (47)

char la presencia de dichos errores sistemáticos, avalada por el hecho de que la relación entre nuestros valores y los suyos es prácticamente constante para las tres bandas, (1,65; 1,55 y 1,40 para  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  y  $\nu_2$ , respectivamente).

Es difícil imaginar errores sistemáticos tan grandes que permitan explicar esta gran discrepancia. Sólo la adsorción del  $\text{SO}_2$  en la célula metálica empleada por estos autores, o la falta de pureza del  $\text{SO}_2$  empleado podría dar tales errores y es interesante hacer notar que ambas causas producirían un valor por defecto de la intensidad, lo que en cierto modo garantiza nuestras medidas.

- III - DISCUSSION DE RESULTADOS

# A) TEORIA DE LAS INTENSIDADES DE LAS BANDAS DE VIBRACION - ROTACION.

La descripción de las intensidades de las líneas espectrales, de acuerdo con la teoría cuántica, fué dada por primera vez por Einstein (48).

Para una transición entre dos estados atómicos  $n$  y  $m$  introduce tres coeficientes de probabilidad,  $A_{mn}$ ,  $B_{mn}$  y  $B_{nm}$ . Supondremos que el estado  $m$  es el de mayor energía. El coeficiente  $A_{mn}$  se define de la siguiente forma:  $A_{mn} dt$  es la probabilidad de que el sistema inicialmente en el estado  $m$  pase al estado  $n$  durante el tiempo  $dt$  haciendo una transición espontánea. Esta probabilidad se supone que es independiente de la historia del sistema, o sea del proceso por el cual pasa al estado  $m$ .

Los coeficientes  $B_{mn}$  y  $B_{nm}$  se definen de la forma siguiente: se supone el sistema en presencia de radiación isotrópica, o sea no polarizada, e incidente en todas direcciones. La densidad de energía para radiaciones de frecuencia comprendida entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  es  $\rho(\nu)d\nu$ . Si llamamos  $\nu_{nm}$  a la frecuencia correspondiente al tránsito del estado  $n$  a  $m$ , o viceversa la probabilidad de que el sistema haga una transición en el intervalo de tiempo  $dt$  desde el estado  $n$  al  $m$ , con absorción de un cuanto de radiación es



$$P_{nm} = B_{nm} \rho(\nu_{nm}) dt \quad [\text{III} - 1]$$

y la probabilidad de que pase del estado  $m$ , en presencia de radiación, al estado  $n$  en el tiempo  $dt$  es

$$P_{mn} = [A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{nm})] dt \quad [\text{III} - 2]$$

Einstein (48) encuentra las siguientes relaciones

$$B_{nm} = B_{mn} ; A_{mn} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{nm} \quad [\text{III} - 3]$$

Para desarrollar una teoría que dé cuenta tanto de la absorción y emisión estimulada de la radiación, como de la emisión espontánea es necesario considerar el sistema atómico y a la radiación formando un solo sistema, en el cual la radiación está también cuantizada. Esta teoría fue originalmente desarrollada por Dirac (49).

Para nosotros sólo tiene interés el estudio de la absorción y emisión estimuladas por la radiación; éstas pueden tratarse por medio de una teoría relativamente elemental, sin necesidad de considerar cuantizada la radiación electromagnética.

La luz se considera como un campo electromagnético periódico con el tiempo, y la probabilidad de que un sistema molecular haga una transición de un estado a otro, bajo su influencia, puede ser calculada a partir de la perturbación que dicho campo produce en el sistema. A continuación desarrollamos la teoría así planteada.

a). Teoría elemental de la absorción de la radiación por la materia.

Vamos a tratar el siguiente problema: una molécula u otro sistema, está inicialmente en un estado  $\eta$  estacionario  $l$ , que indicaremos por medio de un subíndice cero. Entonces es sometido a la acción de un campo electromagnético externo variable con el tiempo; al cabo de un cierto tiempo  $t$  puede haber hecho una transición a otro estado de energía  $E_m$ . Deseamos calcular la probabilidad  $P_{nm}$  de que ocurra esta transición.

La ecuación de ondas del sistema en presencia del campo electromagnético es

$$H \psi = i\hbar \frac{\delta \psi}{\delta t} \quad \text{con } H = H_0 + H' \quad [\text{IIY} - 4.]$$

donde  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  y  $H$  es el operador hamiltoniano, que podemos poner como suma de dos términos: la hamiltoniana  $H_0$  del sistema en ausencia de la radiación, independiente del tiempo, y el término adicional a la hamiltoniana  $H'$  debido a la perturbación del campo electromagnético que es dependiente del tiempo.

Las funciones de onda del sistema sin perturbar satisfacen a la ecuación

$$H_0 \psi^0 = i\hbar \frac{\delta \psi^0}{\delta t} \quad [\text{IIY} - 5.]$$

y son combinaciones lineales de las

$$\psi_n^0(q, t) = \psi_n^0(q) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad [\text{III} - 6.]$$

que representan los estados estacionarios del sistema, y se suponen

dremos normalizadas.

Para obtener una solución de [4] desarrollaremos la función  $\Psi$  en términos de las funciones  $\Psi_n^0$  con coeficientes que dependerán, desde luego del tiempo  $t$  :

$$\Psi(q,t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n^0(q,t) \quad [\text{III} - 7.]$$

De acuerdo con la interpretación usual en mecánica cuántica  $P_n = |c_n(t)|^2$  es la probabilidad de que en el tiempo  $t$  el sistema esté en el estado  $n$ .

Sustituyendo [7] en [4] y teniendo en cuenta [5]

$$\sum_n c_n H_0 \Psi_n^0 + \sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i\hbar \sum_n \frac{\delta c_n}{\delta t} \Psi_n^0 + i\hbar \sum_n c_n \frac{\delta \Psi_n^0}{\delta t} \quad [\text{III} - 8.]$$

puesto que  $\Psi_n^0$  satisface a la ecuación [5] la ecuación [8] se reduce a

$$\sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i\hbar \sum_n \frac{\delta c_n}{\delta t} \Psi_n^0 \quad [\text{III} - 9.]$$

y si multiplicamos los dos términos de esta ecuación por  $\Psi_m^0$  e integramos sobre todas las coordenadas espaciales  $q$  habida cuenta de la ortogonalidad y normalización de las funciones  $\Psi_n^0$

$$\sum_n c_n \int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau = i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \int \Psi_m^{0*} \Psi_n^0 d\tau = i\hbar \frac{dc_m}{dt}$$

$$\frac{dc_m}{dt} = - \frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau \quad \text{III} - 10.$$

Así tenemos un conjunto de ecuaciones diferenciales simultáneas, cuya solución nos dará los valores de los coeficientes  $c_n$  y por lo tanto permitirá calcular la probabilidad de que el sistema haya efectuado en el tiempo  $t$  una transición al estado  $n$ .

Supuesto que originalmente (o sea para  $t=0$ ) el sistema estaba en el estado  $n$  (con función de onda  $\psi_n$ ) de forma que  $C_n=1$  y todos los restantes coeficientes eran cero, tendremos que, para tiempos  $t$  suficientemente pequeños, podemos considerar estos coeficientes, excepto al  $C_n$ , (que continuará próximo a 1), despreciables en la fórmula [10] con lo que

$$\frac{dC_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \psi_m^{0*} H' \psi_n^0 d\tau \quad [\text{III} - 11]$$

Lo que nos permitirá calcular la probabilidad  $P_{nm}$  de que el sistema efectúe una transición del estado  $n$  al  $m$  en el tiempo  $t$  que, como dijimos, viene dada por  $|C_m|^2$ .

Hamiltoniana de un sistema molecular en un campo electromagnético.— A fin de obtener una expresión de  $C_m$  vamos a calcular el término  $H'$  de la hamiltoniana de un sistema en un campo electromagnético.

Sobre una partícula de masa  $m$  y carga  $e$  sometida a las fuerzas que derivan de un potencial  $V$ , más las producidas por un campo electromagnético (definido por las intensidades  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ ) actúa una fuerza total

$$\vec{F} = e \left( \vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v} \times \vec{H}] \right) - \nabla V$$

donde  $\vec{v}$  es la velocidad de la partícula.

Es más conveniente para obtener la función hamiltoniana clásica usar el potencial vector  $\vec{A}$  y el escalar  $\psi$ , en lugar de las intensidades de los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ , relacionadas por las ecuaciones

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} ; \quad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\delta \vec{A}}{\delta t} - \nabla \psi \quad [\text{III} - 12.]$$

Las ecuaciones del movimiento son entonces:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = +eE_x + \frac{e}{c} \left( \frac{dy}{dt} H_z - \frac{dz}{dt} H_y \right) - \frac{\delta V}{\delta x} \quad [\text{III} - 13]$$

y similares para las otras dos componentes; teniendo en cuenta las [12] resulta

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \frac{\delta \psi}{\delta x} - \frac{e}{c} \frac{\delta A_x}{\delta t} + \frac{e}{c} \left[ \frac{dy}{dt} \left( \frac{\delta A_y}{\delta x} - \frac{\delta A_x}{\delta y} \right) + \frac{dz}{dt} \left( \frac{\delta A_z}{\delta x} - \frac{\delta A_x}{\delta z} \right) \right] - \frac{\delta V}{\delta x} \quad [\text{III} - 14]$$

que son las mismas ecuaciones de movimiento que se obtienen en la forma

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta L}{\delta \dot{x}} \right) - \frac{\delta L}{\delta x} = 0 \quad \text{etc. con } \dot{x} = \frac{dx}{dt}$$

a partir de la función de Lagrange

$$L = \frac{m}{2} \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 \right] + \frac{e}{c} \left( \frac{dx}{dt} A_x + \frac{dy}{dt} A_y + \frac{dz}{dt} A_z \right) - e\psi - V \quad [\text{III} - 15]$$

Los momentos generalizados  $p_i = \frac{\delta L}{\delta \dot{q}_i}$  en este caso son:

$$p_x = m \frac{dx}{dt} + \frac{e}{c} A_x \quad \text{y análogos para } y, z \quad \text{con lo que la función hamiltoniana } H = p_x \dot{x} + p_y \dot{y} + p_z \dot{z} - L \quad \text{será para cada partícula cargada del sistema}$$

$$H = \frac{m}{2} \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 \right] + e\psi + V \quad [\text{III} - 16]$$

y teniéndolos de coordenadas y momentos

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \left( p_x - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left( p_y - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left( p_z - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right] + e\psi + V \quad [\text{III} - 17]$$



Para obtener el operador hamiltoniano, reemplazamos en la función clásica  $H$  el momento  $p_x$  por  $\frac{h}{2\pi i} \frac{\delta}{\delta x} = i\hbar \frac{\delta}{\delta x}$  con lo que teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \left(-i\hbar \frac{\delta}{\delta x} - \frac{e}{c} A_x\right)^2 \psi &= -\hbar^2 \frac{\delta^2}{\delta x^2} \psi + i\hbar \frac{e}{c} \frac{\delta}{\delta x} (A_x \psi) + i\hbar \frac{e}{c} A_x \frac{\delta}{\delta x} \psi + \frac{e^2}{c^2} A_x^2 \psi = \\ &= \left(-\hbar^2 \frac{\delta^2}{\delta x^2} + i\hbar \frac{e}{c} \frac{\delta A_x}{\delta x} + 2i\hbar \frac{e}{c} A_x \frac{\delta}{\delta x} + \frac{e^2}{c^2} A_x^2\right) \psi \end{aligned}$$

se obtiene, utilizando notación vectorial

$$H = \frac{1}{2m} \left[ -\hbar^2 \nabla^2 + i\hbar \frac{e}{c} (\nabla \vec{A}) + 2i\hbar \frac{e}{c} \vec{A} \nabla + \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2 \right] + e\psi + V \quad [\text{III} - 18]$$

En los campos electromagnéticos que constituyen la radiación, se cumple que  $\nabla \vec{A} = 0$  y  $\psi = 0$  y, por otra parte, como la perturbación provocada por ellos es, en general, pequeña, se puede despreciar el término  $\frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2$ , que es de segundo orden en  $\frac{|\vec{A}|}{c}$ , con lo cual, el operador hamiltoniano para un sistema de partículas con masas  $m_1, m_2, \dots$  y cargas  $e_1, e_2, \dots$  en el campo de radiación, definido por el potencial vector  $\vec{A}$ , será

$$H = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_j \frac{i\hbar e_j}{cm_j} \vec{A} \nabla_j + V \quad [\text{III} - 19]$$

donde  $V$  es la energía potencial del sistema en ausencia del campo, en función de las coordenadas de las partículas.

El operador  $H_0$  es  $H_0 = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V$ , por lo que la perturbación de la hamiltoniana  $H'$  de acuerdo con [4] es

$$H' = \sum_j \frac{e_j}{m_j c} i \hbar \vec{A} \nabla$$

[III - 20]

Emisión y radiación inducida.— Trataremos ahora de estudiar la influencia que sobre los sistemas moleculares, antes indicados, ejerce la presencia de la radiación electromagnética. Como ya dijimos al principio, aun cuando aplicamos los métodos de la mecánica cuántica al sistema molecular considerado, prescindimos de la cuantización de la radiación, considerando ésta como un campo electromagnético, que se propaga a través de la célula del espectrógrafo en forma de ondas planas. Debido a que las moléculas del medio, contenido en la célula, gozan de libertad absoluta de orientación, el efecto que sobre el conjunto de ellas ejerce una radiación es independiente de su estado de polarización, y dependerá tan sólo de la función  $\rho(\nu)$ , que expresa que la energía de la radiación de  $f$  frecuencias comprendidas entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  por unidad de volumen es  $\rho(\nu) d\nu$ ; por consiguiente, supondremos que las moléculas de dicho medio están en presencia de una radiación polarizada con la misma función  $\rho(\nu)$  que la realmente existente en el aparato. Elegimos los ejes de modo que  $OX$  tenga la dirección y sentido con que se propaga la radiación y  $OZ$  el del potencial vector que define la radiación polarizada. En estas condiciones llamando  $\vec{A}$  al potencial vector, que define una radiación de frecuencia  $\nu$ , será

$$\vec{A} = \vec{k} A_z = \vec{k} A_0 \cos 2\pi \nu \left( t - \frac{x}{c} \right)$$

[III - 21]

de forma que  $\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\delta}{\delta t} \vec{A} = \vec{k} \frac{2\pi\nu}{c} A_0 \sin 2\pi\nu(t - \frac{x}{c})$

esto es  $\vec{E}$  es siempre paralelo a OZ y

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} = \vec{j} \frac{2\pi\nu}{c} A_0 \sin 2\pi\nu(t - \frac{x}{c})$$

paralelo a OY.

De acuerdo con la teoría de las ondas electromagnéticas, la densidad de energía de esta radiación de frecuencia  $\nu$  es

$$\frac{E^2 + H^2}{8\pi} = \frac{\pi A_0^2 \nu^2}{2c^2}; \text{ y por tanto } \rho(\nu) = \frac{\pi A_0^2 \nu^2}{2c^2} \quad [\text{III} - 22]$$

donde  $A_0 d\nu$  es el cuadrado de la amplitud del potencial vector correspondiente a las frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  ( $A_0$  es naturalmente, función de  $\nu$ ).

Por lo tanto, la hamiltoniana  $H'$  correspondiente a la perturbación producida por la radiación de frecuencia  $\nu$ , puede ponerse en la forma

$$H' = \sum_j \frac{e_j}{m_j c} i\hbar A_z \frac{\delta}{\delta z} = \sum_j -\frac{e\hbar A_0}{2icm_j} \left( e^{2\pi i\nu(\frac{x}{c}-t)} \frac{\delta}{\delta z} + e^{-2\pi i\nu(\frac{x}{c}-t)} \frac{\delta}{\delta z} \right) \quad [\text{III} - 23]$$

con lo que la ecuación [11] se expresa

$$\frac{\delta C_m}{\delta t} = \sum_j \frac{e_j A_0}{2icm_j} \int \psi_m^* \left[ e^{2\pi i\nu(\frac{x}{c}-t)} \frac{\delta}{\delta z} + e^{-2\pi i\nu(\frac{x}{c}-t)} \frac{\delta}{\delta z} \right] \psi_m^0 d\tau \quad [\text{III} - 24]$$

Esta expresión puede ser simplificada teniendo en cuenta que la longitud de onda de la radiación absorbida  $\frac{c}{\nu}$  es grande respecto a las dimensiones de la molécula, de forma



que el factor  $e^{2\pi i v \frac{x}{c}}$  puede sustituirse por la unidad (\*).

Teniendo esto en cuenta, juntamente con la relación [6] obtenemos finalmente

$$\frac{d c_m}{d t} = \sum_j \frac{e_j A_0}{2 c_m j} e^{i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} \left[ e^{-2\pi i v t} + e^{2\pi i v t} \right] \int \psi_m^{*} \frac{\delta}{\delta z_j} \psi_n^0 d\tau \quad [\text{III} - 25]$$

Es posible demostrar que la integral del segundo miembro de [25] se puede transformar en la forma

$$\int \psi_m^{*} \frac{\delta}{\delta z_j} \psi_n^0 d\tau = - \frac{m_j}{\hbar^2} [E_m - E_n] \int \psi_m^{*} z_j \psi_n^0 d\tau \quad [\text{III} - 26]$$

Efectivamente, las funciones propias  $\psi_m^{*}$  y  $\psi_n^0$  cumplen las ecuaciones

$$\nabla^2 \psi_m^{*} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_m - V) \psi_m^{*} = 0$$

$$\nabla^2 \psi_n^0 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - V) \psi_n^0 = 0$$

y si multiplicamos respectivamente por  $\psi_n^0 z$  y  $\psi_m^{*} z$  e integramos su diferencia

$$\int \psi_n^0 z \nabla^2 \psi_m^{*} - \psi_m^{*} z \nabla^2 \psi_n^0 d\tau = \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_m) \int \psi_m^{*} z \psi_n^0 d\tau$$

(\*) En efecto, si  $x_0$  es la abscisa del centro de la molécula y  $x' = x - x_0$ ;  $e^{2\pi i x/c} = e^{2\pi i v \frac{x_0 + x'}{c}} = e^{\frac{2\pi i x_0 v}{c}} \cdot e^{\frac{2\pi i x' v}{c}}$

y como  $x'v$  es muy pequeño en el interior de la molécula  $e^{\frac{2\pi i x' v}{c}} \approx 1$  con lo que solamente queda el factor constante de módulo 1  $e^{\frac{2\pi i x_0 v}{c}}$  que determina la fase en el instante  $t=0$ , y puede por tanto suponerse igual a la unidad eligiendo convenientemente el origen de tiempo. Esta simplificación significa que suponemos que  $A_z$  en cada instante, toma el mismo valor en todo el espacio en que la integral tiene un valor apreciable.

puesto que

$$\psi_m^* z \nabla^2 \psi_n^0 = \psi_m^* \nabla^2 (z \psi_n^0) - 2 \psi_m^* \frac{\delta}{\delta z} \psi_n^0$$

y teniendo en cuenta el teorema de Green

$$\int (A \nabla^2 B - B \nabla^2 A) dz = 0 \quad \text{aplicable para funciones } A = \psi_n^0 z, B = \psi_m^*$$

obtenemos, como deseábamos, la relación [26] con lo que, finalmente [25] queda en la forma:

$$\frac{dc_m}{dt} = - \frac{A_0}{2c\hbar^2} (E_m - E_n) e^{\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}} \left[ e^{-2\pi i \nu t} + e^{2\pi i \nu t} \right] \int \psi_m^* \sum_j e_j z_j \psi_n^0 dz$$

En lo sucesivo utilizaremos la notación

$$\mu_{zmn} = \int \psi_m^* \left( \sum_j e_j z_j \right) \psi_n^0 dt \quad [\text{III} - 27]$$

para el elemento de matriz (que no depende explícitamente del tiempo) correspondiente a la función  $\sum_j e_j z_j$  que representa la componente según el eje OZ del momento dipolar del sistema de cargas que constituye la molécula, en función de las coordenadas de aquellas, con lo que la relación anterior se escribirá

$$\frac{dc_m}{dt} = - \frac{1}{2c\hbar} A_0 \mu_{zmn} (E_m - E_n) \left[ e^{i \frac{E_m - E_n + h\nu}{\hbar} t} + e^{i \frac{E_m - E_n - h\nu}{\hbar} t} \right] \quad [\text{III} - 28]$$

Integrando ahora respecto a  $t$ , eligiendo la constante de integración de forma que para  $t=0$   $c_m=0$ ,

$$c_m = \frac{1}{2c\hbar} A_0 \mu_{zmn} (E_m - E_n) \left[ \frac{e^{i \frac{E_m - E_n + h\nu}{\hbar} t} - 1}{E_m - E_n + h\nu} + \frac{e^{i \frac{E_m - E_n - h\nu}{\hbar} t} - 1}{E_m - E_n - h\nu} \right] \quad [\text{III} - 29]$$



Si  $E_m > E_n$ , el coeficiente  $C_{nm}$  así encontrado será suma de dos términos de módulo pequeño y periódico respecto al tiempo, en lugar de ser creciente con él, excepto en el caso de ser  $\nu$  muy próximo a  $\frac{E_m - E_n}{h}$ , pues entonces el módulo del segundo sumando y su período se hacen grandes a la par. El significado físico de esto es que una radiación de cualquier frecuencia, al incidir sobre un sistema molecular, podría, según esta fórmula, causar una transición, pero después de un cierto tiempo, la probabilidad de que la transición haya tenido lugar no aumentaría; por tanto sólo nos interesa considerar frecuencias  $\nu$  próximas a los valores

$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad [\text{III} - 30]$$

para ellas, el primer término del segundo miembro de la expresión [29] resulta despreciable, con lo que la probabilidad  $P \nu_{nm} d\nu$  de que el sistema haga una transición del estado  $n$  al  $m$  en el tiempo  $t$ , debido a la radiación de frecuencia comprendida entre  $\nu$  y  $d\nu$  será

$$P \nu_{nm} d\nu = C_m^* C_n d\nu \cdot \frac{t^2}{4\hbar^4 c^2} A_0^2 d\nu |\mu_{zm}|^2 (E_m - E_n)^2 \frac{\sin^2\left(\frac{E_m - E_n - h\nu}{2\hbar} t\right)}{\left(\frac{E_m - E_n - h\nu}{2\hbar} t\right)^2} \quad [\text{III} - 31]$$

Si  $\nu$  coincide con  $\nu_{nm}$  definido en [30], la probabilidad  $P \nu_{nm} d\nu$ , de que la transición ocurra, aumenta con el cuadrado del tiempo en lugar de ser lineal con el mismo, como podría esperarse. Esta aparente contradicción procede de considerar una sola frecuencia en la radiación incidente, en lugar de todas las que pueden contribuir a produ-

En la transición, el resultado correcto se obtendrá integrando la expresión [31] para todas esas frecuencias. Como  $P_{nm}$  es muy pequeño, excepto para valores de  $\nu$  muy próximos a  $\nu_{nm}$  no hay inconveniente en sustituir el intervalo de integración, que comprende solamente éstos, por el  $(-\infty, \infty)$  (aun cuando este carezca de significado físico) y  $A_0(\nu)$  por

$A_0(\nu_{nm})$  con lo que teniendo en cuenta que  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$  resulta

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{E_m - E_n - h\nu}{2\hbar}\right)t}{\left(\frac{E_m - E_n - h\nu}{2\hbar}\right)} d\nu = \frac{1}{t} \quad \text{y en definitiva}$$

$$P_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\nu nm} d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} C_m^* C_m d\nu = \frac{t}{4\hbar^4 c^2} A_0^2(\nu_{nm}) |\mu_{zmn}|^2 (E_m - E_n)^2$$

o sea, teniendo en cuenta [30]

$$P_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} C_m^* C_m d\nu = \frac{t\pi^2}{\hbar^2 c^2} A_0^2(\nu_{nm}) |\mu_{zmn}|^2 \nu_{nm}^2 \quad [\text{III} - 32]$$

que en virtud de [22] se puede expresar en la forma

$$P_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} C_m^* C_m d\nu = \frac{2\pi}{\hbar^2} \rho(\nu_{nm}) t |\mu_{zmn}|^2 \quad [\text{III} - 33]$$

como ya se ha advertido, aun cuando en el razonamiento matemático se ha supuesto la radiación polarizada, esta fórmula es válida con absoluta generalidad, con sólo que las moléculas del medio absorbente tengan libertad de orientación.

En el caso de suponer, por el contrario, las moléculas con libertad o sin ella, y en cambio la radiación isotrópica, se llega, por un procedimiento análogo a la fórmula

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \rho(\nu_{nm}) t \left[ |\mu_{xmn}|^2 + |\mu_{ymn}|^2 + |\mu_{zmn}|^2 \right] \quad [\text{III} - 34]$$

donde los elementos de la matriz  $\mu_{xmn}$ ,  $\mu_{ymn}$ ,  $\mu_{zmn}$ , se calculan respecto a tres ejes coordenados fijos en el espacio (véase por ejemplo (50)).

Comparando la expresión [33] con la probabilidades de tránsito dadas por [1] y teniendo en cuenta [3] obtenemos como valor de los coeficientes de Einstein de absorción y emisión inducida la relación

$$B_{nm} = B_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\mu_{zmn}|^2 \quad [\text{III} - 35]$$

El coeficiente de emisión espontánea, que no ha aparecido en nuestro desarrollo, lo podemos deducir a partir de la relación [3] dada por Einstein, resultando

$$A_{mn} = \frac{32 \pi^2 \nu_{nm}^3}{c^3 \hbar} |\mu_{zmn}|^2 \quad [\text{III} - 36]$$

#### b) Relación con las medidas experimentales.

Como hemos visto, aunque el problema presenta series dificultades, es posible medir el coeficiente de extinción integrado  $\int_b \alpha(\nu) d\nu$ , donde:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{\rho L} \ln \frac{I_0}{I} \quad [\text{III} - 37]$$

siendo  $I_0$  e  $I$  las intensidades iniciales y finales de un haz

paralelo de radiación de frecuencia  $\nu$ , que atraviesa una longitud  $L$ , de un gas a presión  $p$ .

La función  $\alpha(\nu)$  puede considerarse como suma de funciones  $\alpha_{nm}(\nu)$  una para cada transición activa  $nm$  en donde se tienen en cuenta, no sólo las transiciones del estado  $n$  al  $m$  con absorción de radiación, sino también la del estado  $m$  al  $n$ , con emisión de la misma. Sin embargo, como después veremos, el efecto conjunto, en el tipo de espectros que estamos considerando, siempre representa una absorción de la intensidad de la radiación. Dichas funciones  $\alpha_{nm}(\nu)$  son diferentes de cero sólo en un pequeño entorno alrededor de la frecuencia [30] característica de la transición.

Si ahora suponemos que incide radiación, de frecuencia entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  e intensidad  $I d\nu$ , sobre una capa de pequeño espesor,  $\Delta L$  del gas absorbente a presión  $p$ , la intensidad absorbida  $-\Delta I d\nu$  (en la dirección de la radiación incidente) vendrá dada por

$$-\Delta I d\nu = \alpha(\nu) I_p \Delta L d\nu \quad [\text{III} - 38]$$

como se deduce por diferenciación de [37]. Podemos poner entonces

$$\Delta I d\nu = \sum (\Delta I)_{nm} d\nu \quad \text{con sólo hacer}$$

$$-(\Delta I)_{nm} d\nu = \alpha_{nm}(\nu) I_p \Delta L d\nu \quad \text{III} - 39$$

Si se tiene en cuenta que  $\alpha_{nm}(\nu)$  es distinto de cero sólo para valores de  $\nu$  muy próximos a  $\nu_{nm}$  podemos sustituir  $I(\nu)$  por el valor  $I(\nu_{nm})$ , como se hizo al obtener la expresión

$P_{nm}$  de la probabilidad de un tránsito, y así integrando [39] para todos los valores de  $\nu$  se obtiene como expresión de la energía que aparece como absorbida en el espectro por unidad de área y tiempo, para la capa de espesor  $\Delta L$  del gas a la presión  $p$ , debida al tránsito  $n \rightarrow m$  en sus moléculas, cuando se somete a radiación de intensidad distribuida según la función  $I(\nu)$ , la expresión

$$\int -(\Delta I)_{nm} d\nu = I(\nu_{nm}) p \Delta L \int \alpha_{nm}(\nu) d\nu \quad [\text{III} - 40]$$

Esta misma energía puede expresarse de acuerdo con los coeficientes de probabilidad de Einstein [1] y [2]. Efectivamente, debido a las transiciones  $n \rightarrow m$ , en ese volumen, de superficie unidad y espesor  $\Delta L$  del gas considerado en la unidad de tiempo será absorbida una energía total dada por la energía  $h\nu_{nm}$  que es absorbida en una transición, multiplicada por el número de moléculas existentes en el estado  $n$ , en dicho volumen y por la probabilidad de que en la unidad de tiempo, efectúe una transición. Esto es, vendrá dada por la expresión  $h\nu_{nm} N_n p \Delta L B_{nm}(\nu_{nm})$ . Donde  $N_n$  es el número de moléculas del gas, en el estado  $n$  por unidad de presión, por el volumen unidad.  $p$  su presión (supuesto el gas perfecto y  $B_{nm}(\nu_{nm})$  la probabilidad de la transición definida por Einstein [1].

Por otra parte en el mismo volumen se emite una energía a causa de las transiciones  $m \rightarrow n$ , que, de modo similar, vendrá dada por  $h\nu_{nm} N_m p \Delta L [B_{mn}(\nu_{nm}) + A_{mn}]$  donde  $N_m p \Delta L$  indica el número de moléculas que están en el es-



tado  $m$  y  $[B_{mn} \rho(\nu_{nm}) + A_{mn}]$  es la probabilidad que ocurra la transición [2]. Ahora bien, una parte de esta energía, la representada por el término  $A_{mn}$  de emisión espontánea, se emite en todas las direcciones, y por lo tanto no afectará, en la práctica, al valor de  $\alpha_{nm}(\nu)$  o mejor  $\alpha(\nu)$  obtenida [37], en función de las intensidades incidentes y transmitida en la misma dirección. Por el contrario, la emisión inducida, de la que da cuenta el término  $B_{mn} \rho(\nu_{nm})$ , habrá que tenerla en cuenta, ya que según hacen constar Crawford y Dinmore (51) es emitida en la misma dirección que la radiación incidente que la provoca. Habida cuenta de esto, la intensidad  $\int -(\Delta I)_{nm} d\nu$ , que el espectrógrafo registra como absorbida es la diferencia entre la realmente absorbida y la emitida en la dirección de la radiación incidente, o sea

$$\int -(\Delta I)_{nm} d\nu = \rho \Delta L [N_m B_{nm} - N_n B_{mn}] \rho(\nu_{nm}) h \nu_{nm} \quad [\text{III} - 41]$$

o teniendo en cuenta [35], [36]

$$\int -(\Delta I)_{nm} d\nu = (N_n - N_m) \rho \Delta L \frac{2\pi}{h^2} \rho(\nu_{nm}) |\mu_{zmn}|^2 h \nu_{nm} \quad [\text{III} - 42]$$

que representa energía absorbida, pues de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann  $N_m = N_n e^{-\frac{(E_m - E_n)}{kT}}$  y por tanto  $N_n > N_m$ .

Igualando las dos expresiones [40] y [42] y teniendo en cuenta la relación existente entre la densidad e intensidad de flujo de radiación  $\rho c = I$  obtenemos finalmente

$$\int \alpha_{nm}(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{hc} (N_n - N_m) |\mu_{zmn}|^2 \nu_{nm} \quad [\text{III} - 43]$$

y  $\int \alpha(\nu) d\nu$  se obtendrá como suma de estas para todas las transiciones activas, que originen la banda espectral considerada.

### e) Transiciones de vibración-rotación.

Trataremos a continuación de definir y estudiar las transiciones de vibración-rotación que como vimos, son las que dan origen a las bandas del espectro infrarrojo, por lo cual, examinaremos con más detalle las expresiones [35] y [36].

La función de onda que hemos utilizado para definir los elementos de matriz  $M_{znm}$  que determinan las probabilidades de tránsito, son las funciones  $\psi_n$  completas (sin incluir el factor dependiente del tiempo) y los ejes XYZ pueden considerarse como fijos en el espacio.

Como es sabido, en un problema en el que intervienen núcleos y electrones, las funciones de onda del sistema pueden descomponerse en productos de una  $\psi$  que contiene como variable tan sólo las coordenadas de los núcleos y de otra relativa a las posiciones de los electrones, pero que contiene como parámetros las coordenadas de los núcleos. El primer factor satisface a una ecuación de Schrödinger que contiene como variables las coordenadas de los núcleos y el segundo a otra ecuación de Schrödinger que contiene dichas variables como parámetros, pero no derivaciones respecto a ellas. Como a su vez el primer factor puede descomponerse en primera aproxima-

ción en productos de una función de onda que expresa el estado de traslación, otra para el de rotación y una tercera para el de vibración, resultará en definitiva que la función de onda de una molécula puede ponerse (dentro de la aproximación usual en estas teorías) en la forma  $\Psi = \psi^T \psi^R \psi^V \psi^E$  donde  $\psi^T$  es función de las coordenadas del centro de gravedad y satisface a la ecuación del punto material libre (o encerrado en un recinto) y representa el estado de traslación de la molécula;

$\psi^R$  es función de los ángulos de Euler  $\theta$ ,  $\varphi$  que fijan la orientación de la molécula en el espacio, y satisfacen la ecuación de Schrödinger del rotor rígido, representando el estado de rotación de la molécula;  $\psi^V$  es función de las coordenadas internas de los núcleos de la molécula y representa el estado de vibración, y por último,  $\psi^E$  es una función de las coordenadas internas de los electrones y de los núcleos de la molécula y representa el estado electrónico de la misma. Como se ha dicho, esta función satisface a una ecuación de Schrödinger en dichas variables que no contienen derivaciones respecto a las coordenadas de los núcleos, por lo que estos pueden considerarse como parámetros.

Para la mayor parte de los gases, en las condiciones experimentales ordinarias, es despreciable la fracción de moléculas del gas que están en estados electrónicos excitados, por lo que puede considerarse que todas las moléculas del gas están en el estado electrónico fundamental  $\psi^E$ .

Un estado de la molécula viene determinado por sus estados de traslación, rotación, vibración y electrónico. Si designamos con un índice  $n$  el estado particular de la molécula tendremos

$$\Psi_n = \Psi_{T(n)}^T \Psi_{R(n)}^R \Psi_{V(n)}^V \Psi_{E(n)}^E$$

$$E_n = E_{T(n)}^T + E_{R(n)}^R + E_{V(n)}^V + E_{E(n)}^E$$

[III - 44]

donde  $E_n$  son las energías correspondientes a los estados considerados. Con los subíndices  $T(n)$ ,  $R(n)$ ,

$V(n)$ ,  $E(n)$ , representamos el número cuántico o conjunto de números cuánticos que caracterizan cada una de las funciones de traslación, rotación, etc. En la teoría que exponemos a continuación suprimiremos los superíndices  $T$ ,  $R$ ,  $V$ ,  $E$  en tanto no se sustituyan los subíndices por valores numéricos particulares, ya que en este caso no hay lugar a confusión.

Efecto de la traslación de las moléculas. La función de onda de traslación de la molécula como un todo, no es necesario discutirla en detalle por las razones siguientes:

La tercera componente del momento eléctrico del sistema compuesto por los  $N$  núcleos y  $N'$  electrones de la molécula puede escribirse según vimos

$$\sum_{j=1}^{N+N'} e_j Z_j = \sum_j e_j (Z_0 + z'_j) = Z_0 \sum_j e_j + \sum_j e_j z'_j = \sum_j e_j z_j \quad [\text{III-45}]$$

Donde  $Z_j$  es la tercera coordenada de la partícula  $j$  en el sistema de coordenadas fijo en el espacio, y  $z'_j$  es la tercera coordenada de dicha partícula en un sistema de ejes móviles paralelos a los anteriores con origen en el centro de gravedad de la molécula (la molécula se supone neutra, esto

$$\text{es } \sum_{j=1}^{N+N'} e_j = 0$$

La función de onda de traslación  $\psi^T$  es función de las coordenadas del centro de gravedad de forma que la expresión [27] puede escribirse teniendo en cuenta [44] y [45]

$$\mu_{Zmn} = \int \psi_{T(m)}^* \psi_{T(n)} d\tau_T \int \psi_{V(m)}^* \psi_0^{*E} \sum_j e_j z_j' \psi_0^E \psi_{V(n)} \psi_{RW} d\tau_{RVE} \quad [\text{III} - 46]$$

puesto que  $\sum_j e_j z_j'$  es independiente de las coordenadas del centro de gravedad.

Las funciones  $\psi^T$  son ortogonales y las supondremos, como todas las que manejamos, normalizadas, por lo que el primer factor de  $\mu_{Zmn}$  en [46] es nulo si  $T(m) \neq T(n)$  y es igual a uno si  $T_m = T_n$ , de modo que las transiciones provocadas por la radiación será  $T(n) = T(m)$  y  $\mu_{Zmn}$  vendrá dada por

$$\mu_{Zmn} = \int \psi_{V(m)}^* \psi_{R(m)}^* \psi_0^{*E} \sum_j e_j z_j' \psi_0^E \psi_{R(n)} \psi_{V(n)} d\tau_{RVE} \quad [\text{III} - 47]$$

Interesa ahora separar el factor debido a la vibración del debido a la rotación, para lo cual, consideraremos un sistema de referencia  $Oxyz$  ligado a la molécula de tal modo que si representamos por  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$ , las coordenadas de la partícula en este sistema y por  $\phi_{z'x}$ ,  $\phi_{z'y}$ ,  $\phi_{z'z}$ , los cosenos directores de  $Oz'$  en el mismo

$$z_j' = \phi_{z'x} x_j + \phi_{z'y} y_j + \phi_{z'z} z_j \quad [\text{III} - 48]$$

$$\sum_j e_j z_j' = \phi_{z'x} \sum_j e_j x_j + \phi_{z'y} \sum_j e_j y_j + \phi_{z'z} \sum_j e_j z_j \quad [\text{III} - 49]$$

y como las  $\phi_{z'x}$ ,  $\phi_{z'y}$ ,  $\phi_{z'z}$ , son funciones exclusivamente



de los ángulos de Euler (variables de rotación, que fijan la posición del sistema  $Oxyz$  respecto al  $O'x'y'z'$  mientras las  $\sum e_j x_j$ ,  $\sum e_j y_j$ ,  $\sum e_j z_j$ , lo son tan sólo de las coordenadas internas de la molécula (vibración y electrónicas), podemos escribir [47] en la forma

$$\begin{aligned} \mu_{z,mn} = & \left[ \psi_{R(m)}^* \phi_{z'x} \psi_{R(n)} d\tau_R \right] \psi_{V(m)}^* \psi_0^E \sum e_j x_j \psi_0^E \psi_{V(n)} d\tau_{VE} + \\ & + \left[ \psi_{R(m)}^* \phi_{z'y} \psi_{R(n)} d\tau_R \right] \psi_{V(m)}^* \psi_0^E \sum e_j y_j \psi_0^E \psi_{V(n)} d\tau_{VE} + \\ & + \left[ \psi_{R(m)}^* \phi_{z'z} \psi_{R(n)} d\tau_R \right] \psi_{V(m)}^* \psi_0^E \sum e_j z_j \psi_0^E \psi_{V(n)} d\tau_{VE} \end{aligned} \quad \text{[III - 50]}$$

Como las funciones de vibración no contienen las coordenadas internas de los electrones, se puede escribir:

$$\int \psi_{V(m)}^* \psi_0^E \sum_j e_j x_j \psi_0^E \psi_{V(n)} d\tau_{VE} = \int \psi_{V(m)}^* \mu_x \psi_{V(n)} d\tau_V \quad \text{[III - 51]}$$

$$\mu_x = \int \psi_{E_0}^* \sum_j e_j x_j \psi_{E_0} d\tau_E \quad \text{[III - 52]}$$

donde la integral tiene el significado de componente del momento eléctrico de la molécula, considerada como conjunto de sus núcleos y de las nubes electrónicas correspondientes al estado fundamental (para las posiciones consideradas de los primeros) y es, por consiguiente, función de las coordenadas internas de los núcleos (es decir de las llamadas de vibración). Análogas expresiones tendremos para  $\mu_y$  y  $\mu_z$ .

Como coordenadas internas de los núcleos es corriente adoptar las llamadas coordenadas normales,  $Q$  que, como veremos después permiten descomponer en factores de variables separadas las funciones de ondas de vibración. Resulta

así que las componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$  del momento eléctrico son funciones de estas coordenadas y pueden efectuarse desarrollos

$$\mu_x = \mu_x + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_k} \right) Q_k + \dots \quad [\text{III} - 53]$$

y análogamente para  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ .

Poco se conoce respecto a la magnitud relativa del resto de los términos de [53] aun cuando, en general, se supone que son pequeños frente a los primeros, por lo que en lo sucesivo, sólo consideraremos estos; si además suponemos que las funciones de vibración  $\psi^v$  son armónicas, o sea producto de funciones propias del oscilador armónico

$$\psi_{v(m)} = \psi_{v_1(m)}(Q_1) \psi_{v_2(m)}(Q_2) \dots \psi_{v_{3N-6}(m)}(Q_{3N-6}) \quad [\text{III} - 54]$$

donde  $v_k(m)$  es el número cuántico que determina el estado  $\psi_{v_k(m)}$  de la vibración normal k-ésima.

Las integrales  $\int \psi_{v(m)}^* \mu_x \psi_{v(n)} d\tau_v$  para las transiciones de vibración-rotación pueden desarrollarse en virtud de [53] en la forma

$$\int \psi_{v(m)}^* \mu_x \psi_{v(n)} d\tau_v = \mu_x \int \psi_{v(m)}^* \psi_{v(n)} d\tau_v + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_k} \right)_0 \int \psi_{v(m)}^* Q_k \psi_{v(n)} dQ_k \quad [\text{III} - 55]$$

El primer término se hace cero excepto si  $v_{(m)} = v_{(n)}$  a causa de la ortogonalidad de las funciones  $\psi^v$ . Como sólo vamos a considerar las transiciones en que  $v_{(m)} \neq v_{(n)}$  que son las que dan lugar a las bandas de vibración-rotación, ese término será nulo, esto es, en la probabilidad de que ocurra una transición

de vibración-rotación no influye en el momento eléctrico permanente  $\mu_x^0$ ,  $\mu_y^0$ ,  $\mu_z^0$ , de la molécula.

De acuerdo con [54] la integral que figura en el sumando  $k$ -ésimo de la sumación indicada en [55] admite el desarrollo

$$\begin{aligned} \int \psi_{v(m)}^* Q_k \psi_{v(n)} d\tau_v &= \int \psi_{v_1(m)}(Q_1) \psi_{v_1(n)}(Q_1) dQ_1 \dots \\ &\dots \int \psi_{v_k(m)}^*(Q_k) \cdot Q_k \cdot \psi_{v_k(n)}(Q_k) dQ_k \dots \\ &\dots \int \psi_{v_{3N-6}(m)}^*(Q_{3N-6}) \psi_{v_{3N-6}(n)}(Q_{3N-6}) dQ_{3N-6} \end{aligned}$$

y por la ortogonalidad de las funciones  $\psi^v(Q)$ , esta integral (y por lo tanto el sumando  $k$ -ésimo mencionado), será nula salvo en el caso de que todos los números cuánticos  $v_i(m)$  coincidan con los  $v_i(n)$  excepto el  $k$ -ésimo. Por consiguiente, la sumación completa indicada en [55] dará resultado nulo en cuanto dos o más de los índices cuánticos  $v_i(n)$  difieran de los correspondientes  $v_i(m)$ , debiéndose considerar tan sólo el caso en que  $v_i(n)$  sea distinto de  $v_i(m)$  para una única vibración normal; si esta es la  $k$ -ésima, es decir

$$v_{k(m)} \neq v_{k(n)} \quad v_{i(m)} = v_{i(n)} \quad \text{para } i \neq k \quad [\text{III} - 56]$$

la [55] queda teniendo en cuenta la supuesta normalización de las funciones

$$\int \psi_{v(m)}^* \mu_x \psi_{v(n)} d\tau_n = \left( \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_k} \right)_0 \int \psi_{v_k(m)}^* \cdot Q_k \cdot \psi_{v_k(n)} dQ_k \quad [\text{III} - 57]$$

con lo que sustituyendo en [50] las [52] y [57] se obtiene

$$\mu_{Zmn} = \left[ \sum_g \int \psi_{R(m)}^* \phi_{Z'g} \psi_{R(n)} d\tau_R \left( \frac{\delta \mu_g}{\delta Q_k} \right)_0 \right] \int \psi_{V_k(m)}^* \phi_k \psi_{V_k(n)} dQ_k$$

$$(g = x, y, z)$$

[III - 58]

como expresión del elemento de matriz  $\mu_{Zmn}$  para la transición  $nm$ , en las que no hay variación del estado electrónico y cambia el estado de vibración, mientras el estado de rotación puede variar o permanecer inalterado. A estas transiciones son las que llamamos de vibración-rotación. Sustituyendo este valor en [55] y [56] obtenemos el valor de la probabilidad de que ocurra una transición de este tipo.

Las integrales del primer factor de [58] determinan cómo puede variar el estado de rotación para que la transición puede ocurrir con emisión o absorción de radiación, es decir entre qué estados dichas integrales no se anulan (en cuyo estudio no entraremos) mientras que de la que constituye el último factor se puede deducir que las únicas transiciones que pueden tener lugar son aquellas en que

$$V_k(m) = V_k(n) \pm 1$$

[III - 59]

debiendo permanecer inalterados, como se dijo, los demás números cuánticos de vibración. Estas transiciones de vibración son las llamadas fundamentales y serán las únicas que nosotros consideraremos. En principio habrá tantas clases de transiciones fundamentales de vibración como coordenadas normales tenga la molécula, viniendo definida la clase  $k$ -ésima por las relaciones [56] y [59]. Sin embargo, independientemente de las

consideraciones que acabamos de hacer, es necesario que  $\left[ \frac{\delta \mu}{\delta Q_k} \right]_0$  no sea nulo, para que aparezca en el espectro de absorción la vibración fundamental considerada (o mejor, que por consideraciones de simetría no sea  $\mu_{Zmn} = \int \psi_m \sum_j e_j Z_j \psi_n dt$  rigurosamente igual a cero, que es cuando se dice que la transición es activa.

La expresión [58] habida cuenta de como se ha obtenido, es válida en el supuesto de que las funciones de onda de vibración son armónicas y el momento dipolar  $\mu$  función lineal de las coordenadas  $Q$ . Al no introducir estas simplificaciones se puede demostrar la existencia de otros tipos de transiciones de vibración además de las fundamentales, (sobre-tonos y tonos de combinación). Sin embargo, para la transiciones de vibración fundamentales, únicas que en realidad considera la fórmula [58] puede ser aceptada esta, aun cuando los supuestos admitidos no sean rigurosamente ciertos.

#### d) Expresión de la intensidad de las bandas fundamentales de vibración-rotación.

Las bandas que aparecen en los espectros de absorción son debidas, en general, a un conjunto de transiciones. La banda fundamental de vibración-rotación correspondiente a una determinada coordenada normal  $Q_k$  es la originada por todas las transiciones de vibración-rotación compatibles con [56] y [59] (la molécula se considera siempre en su estado electrónico fundamental). Esta banda se designa con el símbolo  $\nu_k$  que es el



mismo que empleamos para designar la frecuencia de vibración pura correspondiente a  $Q_k$ .

La intensidad de la banda fundamental  $\nu_k \int_{b\nu_k} \alpha(\nu) d\nu$  viene dada, como se dijo en b) por la suma de todas las expresiones [43] correspondientes a las transiciones  $n \rightarrow m$ , que la originan (en [43] están tenidas en cuenta las transiciones inversas).

Si los estados  $n$  y  $m$  satisfacen a [56] y [59] se ve fácilmente en las fórmulas [30] y [58], que  $\nu_{nm}$  y  $\mu_{Zmn}$  no dependen de los números cuánticos de traslación ni de los de vibración, que permanecen inalterados al pasar de  $n$  a  $m$  (es decir de  $V_1(n), \dots, V_{k-1}(n), V_{k+1}(n), \dots, V_{3N-6}(n)$ ). lo que justifica que agrupemos todos los términos que tengan los mismos números cuánticos iniciales y finales de rotación y de la vibración que se altera cualquiera que sea los estados de traslación y de las restantes vibraciones que permanecen inalterados; con este objeto designaremos desde ahora por  $\varphi_{nm}(\nu)$  el término de  $\alpha(\nu)$  que corresponde a todas las transiciones anteriormente agrupadas, y por  $N_n$  el número de moléculas (por unidad de volumen del gas en condiciones normales, NTP), que están en el estado  $V_k(n)$  de vibración  $k$ -ésima y en el estado  $R(n)$  de rotación, (cualquiera que sea los estados de las restantes vibraciones y de traslación), con lo que, conservando el significado de  $\nu_{nm}$  y  $\mu_{Zmn}$ , la fórmula [43] no pierde su validez a pesar del cambio de notación efectuado. Para obtener, debemos efectuar por tanto, la sumación de las [43] para todas las parejas de estados de rotación  $R(n), R(m)$  supuestos fijos

los de vibración  $V_k(n)$  y  $V_k(m) = V_k(n) + 1$  y después la sumación de los resultados para todos los valores, cero, uno, dos. Del número cuántico inicial  $V_k(n)$ , esto es

$$\int_{b_{V_k}} \alpha(\nu) d\nu = \sum_{V_k(n)} \left( \sum_{R(n), R(m)} \int d_{mn}(\nu) d\nu \right) \quad [\text{III} - 60]$$

La primera de estas sumaciones (indicada en [60]) sólo se ha llevado a cabo con rigor en los casos sencillos de moléculas diatómicas [51], triatómicas lineales [40] y moléculas con simetría esférica [52].

En el caso general, en todos los trabajos que conocemos sobre intensidades absolutas en infrarrojo, se utiliza un método aproximado que consiste en esencia en prescindir de los estados de rotación tanto en su contribución a la energía de los niveles (basándose en que esta contribución es unas veces aditiva y otras veces sustractiva, compensándose parcialmente) como en su efecto sobre las funciones de onda de los estados de la molécula del que se prescinde, procediendo en cambio, en el sentido clásico, para todas las orientaciones de la molécula en el espacio [53].

A continuación expondremos un procedimiento más riguroso que hemos desarrollado a partir de las ideas sugeridas por el profesor K. Schäfer (del Instituto de Química Física de la Universidad de Heidelberg).

Sustituyendo [43] en [60] la intensidad de la banda queda

$$\int_{b_{V_k}} \alpha(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{hc} \sum_{V_k(n)} \sum_{R(n), R(m)} (N_n - N_m) |\mu_{Z_{mn}}|^2 \nu_{nm} \quad [\text{III} - 61]$$

que a su vez puede escribirse en la forma

$$\int_{b_{V_k}} d(v) dv = \frac{8\pi^3}{hc} \bar{V} \sum_{V_k(n)} \sum_{R(n), R(m)} (N_n - N_m) |\mu_{Zmn}|^2 \quad [\text{III} - 62]$$

introduciendo la frecuencia media  $\bar{V}$  de la banda, definida por

$$\bar{V} = \frac{\sum_{V_k(n)} \sum_{R(n), R(m)} (N_n - N_m) |\mu_{Zmn}|^2 V_{nm}}{\sum_{V_k(n)} \sum_{R(n), R(m)} (N_n - N_m) |\mu_{Zmn}|^2} \quad [\text{III} - 63]$$

Esta frecuencia media  $\bar{V}$  puede determinarse experimentalmente pues de [63] se deduce

$$\sum_{V_k(n)} \sum_{R(n), R(m)} (N_n - N_m) |\mu_{Zmn}|^2 (V_{nm} - \bar{V}) = 0$$

es decir, que en [63] la suma de todos los sumandos para los que  $V_{nm}$  es menor que  $\bar{V}$  es igual a la suma de todos aquellos para los que  $V_{nm}$  es mayor que  $\bar{V}$ , o, de otro modo que

$$\int_{\substack{\text{comienzo de la} \\ \text{banda } V_k}}^{\substack{\text{final de la} \\ \text{banda } V_k}} \alpha(v) dv = \int_{\bar{V}}^{\substack{\text{final de la} \\ \text{banda } V_k}} \alpha(v) dv = \frac{1}{2} \int_{b_{V_k}} \alpha(v) dv \quad [\text{III} - 64]$$

por lo que basta buscar la abscisa  $\bar{V}$  que divide en dos partes iguales el área  $\int \alpha(v) dv$  encerrada por la representación gráfica de  $\alpha(v)$  obtenida experimentalmente.

Para llevar a cabo la sumación indicada en [62] comenzaremos por transformar convenientemente la expresión [58] de

$\mu_{Zm}$ ; para ello escribiremos la fórmula [53] en forma vectorial

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k + \dots \quad [\text{III} - 64]$$

con lo que aparecen los  $3N-6$  vectores  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k}\right)_0$  fijos a la molécula, que tienen por tanto componentes fijas respecto al sistema  $Oxyz$  que le acompaña en sus movimientos de traslación y rotación: como se recordará, este sistema de referencia se definió con esta única condición, quedando por tanto una cierta libertad en su elección: Si ahora fijamos nuestra atención en la vibración normal  $k$ -ésima, responsable de la banda  $\nu_k$  podemos elegir el eje  $Oz$  de este sistema con la dirección del vector  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k}\right)_0$  con lo que  $\left(\frac{\delta \mu_x}{\delta Q_k}\right)_0 = 0$ ,  $\left(\frac{\delta \mu_y}{\delta Q_k}\right)_0 = 0$ ,  $\left(\frac{\delta \mu_z}{\delta Q_k}\right)_0 = \left|\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k}\right|_0$ , y si tenemos en cuenta que  $\phi_{zz}$  es el coseno del ángulo de Euler  $\theta$  utilizado para determinar la posición mutua de los dos sistemas, la fórmula [55] queda reducida a

$$\mu_{Zmn} = \left|\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k}\right|_0 \int \psi_{V_k(m)}^* \cdot Q_k \cdot \psi_{V_k(n)} dQ_k \int \psi_{R(m)}^* \cos \theta \psi_{R(n)} d\tau_R \quad [\text{III} - 65]$$

Debe recordarse que  $R(n)$  no es propiamente un número cuántico, sino el conjunto de números cuánticos que determinan el estado de rotación de la molécula en el estado  $n$ . Sin entrar en el cálculo explícito de las funciones de rotación de la misma, podemos numerar las distintas energías de rotación de la molécula (niveles de rotación) mediante un índice  $s$ , y distinguir, dentro de cada nivel, los diferentes estados de rotación que tienen la misma energía  $E_s$ , mediante otro índice  $l$ , el índice  $s$  tomará los valores  $s = 0, 1, 2, \dots$  mientras que si llamamos  $g_s$  el orden de degeneración del nivel  $s$  (de energía  $E_s$ ) el índice  $l$  podrá tomar los valores  $l = 1, 2, 3, \dots g_s$ .

Si queremos indicar que los números  $s$ ,  $E_s$ ,  $l$ , ó  $g_s$

sen los correspondientes al estado inicial  $n$ , escribimos  $s(n)$

$E_s(n)$ ,  $l(n)$ ,  $g_s(n)$  y análogamente para el final,  $m$ , y la función  $\Psi_R(n)$  la escribimos, precisando más, en la forma  $\Psi_{s(n)l(n)}$ .

En primer lugar vamos a probar la igualdad

$$\sum_{l(n)=1}^{g_s(n)} \sum_{s(m)=0}^{\infty} \sum_{l(m)=1}^{g_s(m)} \left| \int \Psi_{s(m)l(m)}^* \cos \theta \Psi_{s(n)l(n)} d\tau_R \right|^2 = \frac{1}{3} g_s(n) \quad [\text{III} - 66]$$

donde las sumaciones, como se ve, se han extendido a todos los tránsitos del estado de rotación desde los distintos estados de un mismo nivel inicial ( $E_s(n)$ ) hasta cualquier estado de cualquier nivel. Para ello supondremos desarrollada la función  $f_n = \Psi_{s(n)l(n)} \cos \theta$  en serie de funciones ortogonales  $\Psi_{sl}^*$  (que forman un sistema completo) es decir

$$f_n = \Psi_{s(n)l(n)} \cos \theta = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{g_s} c_{sl} \Psi_{sl}^* \quad [\text{III} - 67]$$

donde

$$c_{sl} = \int f_n \Psi_{sl}^* d\tau_R$$

Estos coeficientes satisfacen la conocida relación

$$\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{g_s} c_{sl} c_{sl}^* = \int f_n^* f_n d\tau_R$$

que teniendo en cuenta las anteriores da lugar

$$\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{g_s} \left| \int \Psi_{s(m)l(m)} \cos \theta \Psi_{sl}^* d\tau_R \right|^2 = \int \Psi_{s(m)l(m)}^* \Psi_{s(n)l(n)} \cos^2 \theta d\tau_R \quad [\text{III} - 68]$$

quedando reducido el primer miembro de [66] a



$$\sum_{l(n)=1}^{g_{s(n)}} \int \psi_{s(n)l(n)}^* \psi_{s(n)l(n)} \cos^2 \theta d\tau_R \quad [\text{III} - 69]$$

Si ahora efectuamos las sustituciones circulares de eje  $\begin{pmatrix} x & y & z \\ y & z & x \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} x & y & z \\ z & x & y \end{pmatrix}$  y designamos con  $\bar{\psi}_{sl}$   $\bar{\bar{\psi}}_{sl}$  las funciones transformadas de las  $\psi_{sl}$  en ellas, y con  $\cos \bar{\theta}$ ,  $\cos \bar{\bar{\theta}}$  los cosenos directores de  $Oz'$  respecto a los tres ejes (que resultan de  $\cos \theta$  en las anteriores sustituciones) se deduce que

$$\int \psi_{sl}^* \psi_{sl} \cos^2 \theta d\tau_R = \int \bar{\psi}_{sl}^* \bar{\psi}_{sl} \cos^2 \bar{\theta} d\tau_R = \int \bar{\bar{\psi}}_{sl}^* \bar{\bar{\psi}}_{sl} \cos^2 \bar{\bar{\theta}} d\tau_R \quad [\text{III} - 70]$$

ya que la expresión [69] debe ser invariante frente a tales sustituciones (el elemento de área de la esfera de radio unidad,  $d\tau_R$  se expresa en cada integral en función de las variables convenientes).

Por otra parte

$$\bar{\psi}_{sl} = \sum_{l'=1}^{g_s} k_{ll'} \psi_{sl'} \quad \bar{\bar{\psi}}_{sl} = \sum_{l'=1}^{g_s} k'_{ll'} \psi_{sl'}$$

donde las matrices  $(k_{ll'})$  y  $(k'_{ll'})$  son unitarias, es decir satisfacen a  $\sum_{l'=1}^{g_s} k_{ll'}^* k_{ll'} = \delta_{ll'}$  lo que lleva consigo que

$$\sum_{l'=1}^{g_s} \psi_{sl}^* \psi_{sl} = \sum_{l'=1}^{g_s} \bar{\psi}_{sl}^* \bar{\psi}_{sl} = \sum_{l'=1}^{g_s} \bar{\bar{\psi}}_{sl}^* \bar{\bar{\psi}}_{sl}$$

Teniendo en cuenta esta relación y [70] puede escribirse

$$\sum_{l=1}^{g_s} \int \psi_{sl}^* \psi_{sl} \cos^2 \theta d\tau_R = \frac{1}{3} \int \left( \sum_{l=1}^{g_s} \psi_{sl}^* \psi_{sl} \right) (\cos^2 \theta + \cos^2 \bar{\theta} + \cos^2 \bar{\bar{\theta}}) d\tau_R = \frac{1}{3} \int \left( \sum_{l=1}^{g_s} \psi_{sl}^* \psi_{sl} \right) d\tau_R$$

[III - 71]

puesto que la suma de los cuadrados de los cosenos directores es igual a uno y como  $\sum_{l=1}^{g_s} \int \psi_{sl}^* \psi_{sl} d\tau_R = g_s$  puesto que cada sumando vale uno debido a la normalización de las funciones de rotación, resulta en definitiva, con [68] la relación [66] que deseábamos demostrar. Para la transición inversa análogamente

$$\sum_{l(m)=1}^{g_s(m)} \sum_{s(n)=0}^{\infty} \sum_{l(m)=1}^{g_s(m)} \left| \int \psi_{s(n)l(m)}^* \cos \theta \psi_{s(m)l(m)} d\tau_R \right|^2 = \frac{1}{3} g_s(m) \quad [\text{III} - 72]$$

Sustituyendo [65] en [62] queda

$$\int_{b_{V_k}} d(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{h\omega} \bar{\nu} \left| \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta Q_k} \right|^2 \sum_{V_k(n)} \left| \int \psi_{V_k(m)}^* Q_k \psi_{V_k(n)} dQ_k \right|^2 (S_{V_k(n)} - S'_{V_k(m)}) \quad [\text{III} - 73]$$

donde

$$S_{V_k(n)} = \sum_{s(n)=0}^{\infty} \sum_{l(n)=1}^{g_s(n)} \sum_{s(m)=0}^{\infty} \sum_{l(m)=1}^{g_s(m)} N_n \left| \int \psi_{R(m)}^* \cos \theta \psi_{R(n)} d\tau_R \right|^2$$

$$S'_{V_k(n)} = \sum_{s(m)=0}^{\infty} \sum_{l(m)=1}^{g_s(m)} \sum_{s(n)=0}^{\infty} \sum_{l(n)=1}^{g_s(n)} N_m \left| \int \psi_{R(m)} \cos \theta \psi_{R(n)} d\tau_R \right|^2$$

Como se recordará  $N_n$  es el número de moléculas (por

unidad de volumen del gas a NTP) que están en el estado  $V_k(n)$  de vibración normal  $k$ -ésimo y en el estado  $R(n)$  de rotación expresado por  $S(n)$  y  $l(n)$ , por lo tanto  $N_n$  dependerá exclusivamente, según la ley de Boltzmann, de la energía  $E_{s(n)} + E_{V_k(n)}$  o sea de los índices  $S(n)$  y  $V_k(n)$  por lo que puede salir factor común en la sumación de la derecha, quedando entonces, en virtud de [66]

$$S_{V_k(n)} = \sum_{s(n)=0}^{\infty} N_n \frac{1}{3} g_{s(n)}$$

Teniendo ahora en cuenta que  $N_{V_k(n)s(n)} = g_{s(n)} N_n$  es el número de moléculas (por unidad de volumen del gas, NTP) que están en el estado  $V_k(n)$  de la k-ésima vibración normal y en cualquier estado de rotación del nivel de energía  $E_{s(n)}$  (puesto que hay  $g_{s(n)}$  estados en ese nivel y el número de moléculas en cualquiera de ellos debe ser el mismo) se obtendrá

$$S_{V_k(n)} = \frac{1}{3} \sum_{s(n)=0}^{\infty} N_{V_k(n)s(n)} = \frac{1}{3} N_{V_k(n)}$$

(donde  $N_{V_k(n)}$  es el número de moléculas en el estado  $V_k(n)$  de la k-ésima vibración normal por unidad de volumen del gas, NTP) y análogamente

$$S'_{V_k(m)} = \frac{1}{3} N_{V_k(m)}$$

con lo que queda finalmente

$$\int_{b_{V_k}} \alpha(V) dV = \frac{8\pi^3}{3hc} \bar{V} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0^2 \sum_{V_k(n)} \left| \int \psi_{V_k(m)}^* Q_k \psi_{V_k(n)} dQ_k \right|^2 (N_{V_k(n)} - N_{V_k(m)})$$

[III - 74]

En esta fórmula, aparece ya realizada de modo riguroso la sumación indicada (en [60] ; falta tan sólo realizar la sumación respecto a  $V_k(n)$  , en la que ya puede aplicarse con rigor el método usual.

Recordando que las transiciones consideradas aquí,  $V_k(m) = V_k(n) + 1$  y dentro de la armonicidad admitida, la integral que figura en [74] , multiplicada por su conjugada, es

$$\left| \int \psi_{V_k(n)+1}^* Q_k \psi_{V_k(n)} dQ_k \right|^2 = \frac{h}{8\pi^2 \nu_k} (V_k(n) + 1)$$

y además  $N_{V_k(n)} = N_{V_k(n)+1} = N_{V_k(n)} \cdot e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}$ , con todo lo cual [74] se reduce a

$$\int_{b_{\nu_k}} \alpha(\nu) d\nu = \frac{\pi}{3G} \cdot \frac{\bar{\nu}}{\nu_k} \left| \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0^2 \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}} \right) \sum_{V_k(n)} N_{V_k(n)} (V_k(n) + 1) \quad [\text{III} - 75]$$

Según la ley de Boltzmann,

$$N_{V_k(n)} = \frac{N}{Z} e^{-\frac{V_k(n) h \nu_k}{kT}}$$

donde  $Z$  es la función de partición de vibración, que como se sabe es  $Z = (1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}})^{-1}$  y  $N$  es el número de moléculas de gas por unidad de volumen a NTP, y sustituyendo en [75]

$$\int_{b_{\nu_k}} \alpha(\nu) d\nu = \frac{N\pi}{3G} \cdot \frac{\bar{\nu}}{\nu_k} \left| \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0^2 \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}} \right)^2 \sum_{V_k(n)=0}^{\infty} (V_k(n) + 1) e^{-\frac{V_k(n) h \nu_k}{kT}} \quad [\text{III} - 76]$$

o si se tiene en cuenta que  $\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) x^n = (1-x)^{-2}$ ,

$$\int_{b_{\nu_k}} \alpha(\nu) d\nu = \frac{N\pi}{3G} \cdot \frac{\bar{\nu}}{\nu_k} \left| \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0^2 \quad [\text{III} - 77]$$

fórmula final que nos relaciona la intensidad de la banda de vibración-rotación de cualquier molécula con  $\left| \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0$  y con magnitudes que podemos determinar experimentalmente.

Esta fórmula se ha demostrado con las clásicas hipótesis restrictivas de separabilidad de la vibración y rotación y de las vibraciones normales entre sí, de la armonicidad de estas

últimas y de la linealidad del momento dipolar respecto a las coordenadas normales, y por tanto es válida en la misma medida en que estas hipótesis se satisfacen en la molécula considerada.



## B) DINAMICA DE LAS PROPIEDADES POLARES DEL $\text{SO}_2$

Interesa, para un mejor conocimiento de la dinámica molecular, relacionar las intensidades de las bandas de vibración-rotación con la variación que experimenta el momento dipolar de la molécula cuando ésta sufre una distorsión, por ejemplo por variación de la longitud de un enlace, de un ángulo de enlace, etc. Como acabamos de ver, a partir de los valores experimentales de las intensidades puede obtenerse directamente el valor absoluto de las magnitudes  $\left(\frac{\delta \mu}{\delta Q_i}\right)_{Q_i=0}$ ; para relacionar éstas con las variaciones en las distancias o ángulos interatómicos, es necesario conocer la forma de la distorsión de la molécula especificada por cada una de las coordenadas normales  $Q_i$ , es decir las vibraciones normales de la molécula.

### a) Cálculo general de las coordenadas normales.

En el estudio de los movimientos de vibración de una molécula se ha convenido elegir unas coordenadas que describan su configuración interna sin tener en cuenta su posición como un todo en el espacio; con ello se consigue plantear las ecuaciones de la dinámica del sistema molecular prescindiendo desde un principio de los seis grados de libertad correspondientes a

una traslación y rotación de conjunto, quedando  $3N-6$  grados de libertad para la vibración, a los que corresponderán otras tantas coordenadas que son las llamadas coordenadas internas.

Como coordenadas internas suelen tomarse relaciones métricas (distancias, ángulos diedros, etc., o sus incrementos) de la figura, formada por los núcleos, que constituyen la molécula.

Como paso previo para plantear las ecuaciones de la dinámica, deben obtenerse las expresiones de las energías potencial y cinética del sistema en función de las coordenadas internas adoptadas. Naturalmente, se prescinde de la energía de traslación y rotación de la molécula (grados de libertad no considerados) y debe advertirse que, al plantear en esta forma el problema, queda despreciada la posible interacción de la vibración y la rotación.

En una molécula estable, los núcleos tienen una posición de equilibrio en la cual la energía potencial es mínima. Por conveniencia, elegiremos las coordenadas internas,

$q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}$  etc.; de modo que se anulen para esa posición de equilibrio, para lo cual es suficiente definir las como incremento de distancias o ángulos internucleares a partir de sus valores en el equilibrio.

La energía potencial de la molécula, tomando como origen la que corresponde al equilibrio es una función

$$V = V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$$

que se anula, juntamente con sus derivadas  $\frac{\partial V}{\partial q_1}, \frac{\partial V}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial V}{\partial q_{3N-6}}$

para  $q_1 = q_2 = \dots = q_{3N-6} = 0$ , siendo positiva para los restantes valores.

El desarrollo de Taylor de esta función  $V$  constará por lo tanto de una forma cuadrática en las variables  $q_i$  y de términos de orden superior. Si se desprecian estos últimos, habida cuenta de las pequeñas amplitudes de las vibraciones moleculares consideradas (números cuánticos pequeños, únicos importantes a temperaturas normales) la forma cuadrática a que queda reducida  $V$  se puede escribir:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j$$

Esto equivale a suponer, como ya dijimos en I-A, que las

vibraciones son armónicas. Si designamos con  $q$  la matriz columna  $\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N-6} \end{pmatrix}$  puede escribirse utilizando matrices

$$2V = q^T f q \quad [\text{III} - 78]$$

donde los elementos  $f_{ij}$  de la matriz simétrica  $f$  son

$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$  (constantes de fuerza y se utiliza el signo  $^T$  para indicar la matriz traspuesta.

Análogamente la energía cinética de vibración,  $T$ , puede expresarse en función de las  $q_i$  y sus derivadas  $\dot{q}_i$  respecto al tiempo, obteniéndose, como es sabido, una forma cuadrática en dichas derivadas cuyos coeficientes dependen de las distancias, ángulos, etc. internucleares (en definitiva de las  $q_i$ ). No obstante, en la teoría de las pequeñas vibraciones, se pueden

identificar esas distancias o ángulos con las correspondientes al equilibrio, con lo que  $T$  queda expresada como una forma cuadrática con coeficientes constantes característicos de la molécula en las variables  $\dot{q}_i$ .

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

y si, por conveniencia de notación que se justificará más adelante llamamos  $g^{-1}$  a la matriz cuadrada simétrica  $t$

$$2T = \dot{q}^T g^{-1} \dot{q} \quad [\text{III} - 79]$$

Si ahora escribimos las ecuaciones de Lagrange  $\frac{\delta T}{\delta q_i} - \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{\delta T}{\delta \dot{q}_i} \right) = \frac{\delta V}{\delta q_i}$

o sea, en nuestro caso, (como  $\frac{\delta T}{\delta q_i} = 0$ )  $-\frac{d}{dt} (g^{-1} \dot{q}) = f q$   
es decir  $-g^{-1} \ddot{q} = f q$  ó en definitiva

$$-\ddot{q} = g f q \quad [\text{III} - 80]$$

Si ahora sustituimos una solución armónica de la forma

$$q_i = q_i^0 \cos(\sqrt{\lambda} t + \varphi) \quad \text{o sea}$$

$$q = q^0 \cos(\sqrt{\lambda} t + \varphi) \quad [\text{III} - 81]$$

resulta  $\lambda q^0 \cos(\sqrt{\lambda} t + \varphi) = g f q^0 \cos(\sqrt{\lambda} t + \varphi)$

es decir  $\lambda q^0 = g f q^0$  o sea  $(g f - \lambda E) q^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  (donde

$E$  es la matriz unidad) sistema homogéneo de ecuaciones en

$q_1^0, q_2^0, q_3^0, \dots$  que sólo es compatible si el determinante

es nulo o sea si

$$|g f - \lambda E| = 0 \quad [\text{III} - 82]$$

que es una ecuación de grado  $3N-6$  en  $\lambda$ , llamada ecuación secular. Si  $\lambda_1, \dots, \lambda_{3N-6}$  son las raíces de esta ecuación, las únicas frecuencias posibles de vibración (armónicas) son las  $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$  o expresadas en  $\text{cm}^{-1}$

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_i} \text{ cm}^{-1} \quad [\text{III} - 83]$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz.

La máxima simplificación que puede lograrse en este problema dinámico se consigue, cuando, mediante una transformación lineal de coordenadas internas de la forma:

$$q = lQ \quad \text{o bien} \quad Q = l^{-1}q \quad [\text{III} - 84]$$

(donde  $Q$  es la matriz columna  $\begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_{3N-6} \end{pmatrix}$  de las nuevas coordenadas internas y  $l$  es la matriz cuadrada de coeficientes constantes que definen la transformación), la energía potencial [78] y la cinética [79] que ahora tienen la forma:

$$2V = Q^+ l^+ f l Q \quad \therefore \quad 2T = \dot{Q}^+ l^+ g^{-1} l \dot{Q} \quad [\text{III} - 85]$$

quedan reducidas a

$$2V = Q^+ \Lambda Q \quad \quad 2T = \dot{Q}^+ \dot{Q}$$

por verificarse que

$$l^+ f l = \Lambda \quad \quad l^+ g^{-1} l = E \quad [\text{III} - 86]$$



siendo  $\Lambda$  una matriz diagonal (es decir, con  $\Lambda_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ ).

Siempre es posible encontrar una transformación de la forma [84] con estas propiedades, y los elementos diagonales de  $\Lambda$  son las raíces  $\lambda_i$  de [82].

Las coordenadas internas  $Q_i$  definidas por [84] y [86] reciben el nombre de coordenadas normales y en función de ellas las [80] resultan  $\ddot{Q} = \Lambda Q$  este es

$$-\ddot{Q}_k = \lambda_k Q_k \quad (k=1, 2, \dots, 3N-6) \quad [\text{III} - 87]$$

lo que constituye una ecuación diferencial para cada  $Q_k$ , en lugar de un sistema de ecuaciones diferenciales en las que intervienen todas las coordenadas, como ocurría en [80]. La solución de [87] es inmediata y se escribe

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \varphi_k) \quad [\text{III} - 88]$$

lo que para cada valor de  $k$  representa un movimiento armónico que la molécula puede efectuar con independencia de cualquier otro; de modo que cualquier vibración es una superposición de las de estos tipos, llamadas modos normales de vibración.

La obtención de las coordenadas normales se reduce al cálculo de los elementos de la matriz  $l$  o  $l^1$  de [84]. Para ello de la segunda relación [86] se obtiene  $l^1 = l^{-1} g$  y sustituyendo en la primera  $l^{-1} g f l = \Lambda$  o sea

$$g f l = l \Lambda \quad \text{que es lo mismo que}$$

$$gf = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & \dots \\ l_{21} & l_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & l_{3N-6, 3N-6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 l_{11} & \lambda_2 l_{12} & \dots & \dots \\ \lambda_1 l_{21} & \lambda_2 l_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \lambda_{3N-6} l_{3N-6, 3N-6} \end{pmatrix} .$$

que equivale a las  $3N-6$  relaciones

$$gf \begin{pmatrix} l_{1k} \\ l_{2k} \\ \vdots \\ l_{3N-6,k} \end{pmatrix} = \lambda_k \begin{pmatrix} l_{1k} \\ l_{2k} \\ \vdots \\ l_{3N-6,k} \end{pmatrix} \text{ o sea } (gf - \lambda_k E) \begin{pmatrix} l_{1k} \\ l_{2k} \\ \vdots \\ l_{3N-6,k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 89]$$

El sistema de ecuaciones

$$(gf - \lambda_k E) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{3N-6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 90]$$

es homogéneo y compatible, puesto que  $\lambda_k$  satisface a [82], anulándose por lo tanto su determinante. Si designamos con

$a_{1k} \ a_{2k} \ \dots \ a_{3N-6,k}$  una cualquiera de sus soluciones como  $l_{1k} \ l_{2k} \ \dots \ l_{3N-6,k}$  es otra de ellas, según [89], deberá ser

$$l_{ik} = p_k a_{ik} \quad \text{III} - 91$$

siendo  $p_1, p_2, \dots, p_{3N-6}$  factores de proporcionalidad que pueden determinarse, por ejemplo, identificando los elementos de la diagonal principal de las matrices  $\Lambda$  y  $l^t l$  que deben ser iguales según [86].

Por consiguiente, el procedimiento para obtener la expresión de las coordenadas normales, una vez adoptadas unas coorde-

nadas internas, consiste, en esencia, en formar las expresiones de  $V$  y  $T$  [78] y [79], hallar las raíces  $\lambda$  de la ecuación secular [82] y resolver el sistema [90] para cada una de ellas, y determinar los factores  $\rho_k$  por el procedimiento indicado.

Este cálculo puede simplificarse notablemente, cuando la molécula posee cierta simetría, con solo elegir de un modo conveniente las coordenadas internas de partida. Las coordenadas que, por puras consideraciones de simetría (sin tener en cuenta los valores particulares de las constantes de fuerza y masas de los núcleos de la molécula), permiten efectuar la máxima simplificación, reciben el nombre de coordenadas de simetría y su obtención la expondremos en el caso particular del  $SO_2$ .

#### b) Coordenadas normales del $SO_2$ .

Está fuera de toda duda que la molécula de  $SO_2$  es triatómica angular, siendo equivalentes los dos enlaces S-O; para describirla la consideraremos referida a un sistema cartesiano, con origen en el átomo de azufre, y con los ejes  $X$   $Z$   $Y$  dirigidos respectivamente según las bisectrices exterior e interior del ángulo  $\angle O-S-O$ , y la perpendicular al plano definido por los tres átomos, tal como se indica en la figura 24. Las distancias  $r_1$   $r_2$  y el ángulo  $\alpha$ , correspondientes a la posición de equilibrio, han sido determinados por diversos autores, con resultados concordantes (54) (55) (56) y (57). Nos-

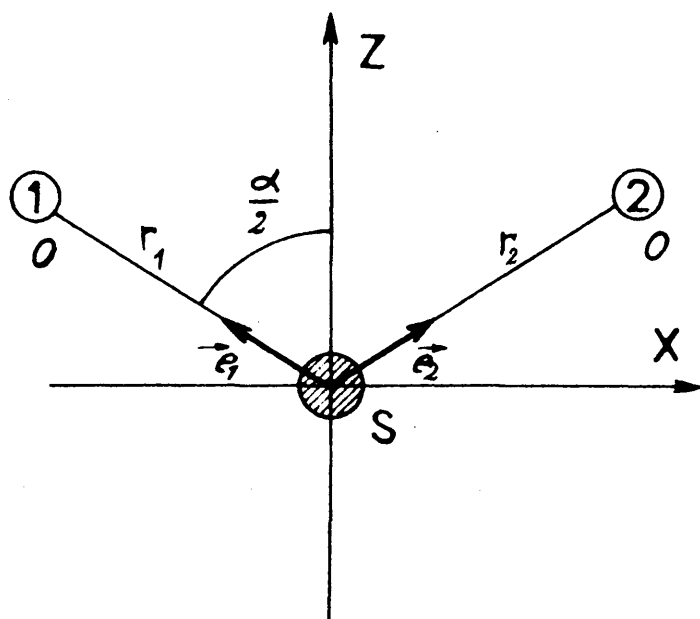


Figura 24

Esquema de la molécula de  $\text{SO}_2$

otros adoptaremos como de mayor confianza los valores dados por Kivelson (57), que son

$$r = r_1 = r_2 = 1,4321 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

[III - 92]

$$\alpha = 119^\circ 32'$$

Utilizaremos también las masas de los núcleos O y S dadas por

$$m_o = \frac{16,000}{N} \quad \text{y} \quad m_s = \frac{32,066}{N} \quad (N = 6,0235 \cdot 10^{23})$$

o mejor sus recíprocos

$$\mu_o = \frac{1}{m_o} = 3,7647 \cdot 10^{22} \text{ gr}^{-1} ; \quad \mu_s = \frac{1}{m_s} = 1,8785 \cdot 10^{22} \text{ gr}^{-1}$$

Las masas atómicas se han tomado de las tablas internacionales de masas atómicas 1953 (escala química).

- Las constantes moleculares, calculadas con esas masas, coincidirán, dentro de la precisión deseada, con las que se obtendrían, tomando las de los distintos isótopos naturales del S y del O, y en particular, con las que se calculasen para el  $S^{32} O^{16}_2$  que constituye el 95 % de las moléculas que forman el  $SO_2$  natural. Teniendo en cuenta estas condiciones y que se ha utilizado  $SO_2$  natural, no tiene objeto hacer los cálculos para un isótopo determinado.

En correspondencia con las  $3N-6=3$  grados de libertad de vibración de la molécula de  $SO_2$ , introduciremos tres coordenadas internas  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$ ,  $\Delta \alpha$ , que son los incrementos de las distancias y y ángulo  $\alpha$ , señalados en la figura 24, a partir de los valores que tienen en el equilibrio.

En la posición de equilibrio, la molécula de  $SO_2$  admite las siguientes operaciones de simetría:

giro de  $180^\circ$  en torno al eje Z, (operación  $C_2$ )

reflexión respecto al plano Z X (operación  $\sigma(xz)$ )

reflexión respecto al plano Z Y (operación  $\sigma(zy)$ ).

Estas operaciones, junto con la identidad  $E$ , constituyen el grupo denominado  $C_{2v}$ , cuya representaciones irreducibles y caracteres correspondientes vienen reunidos en la tabla IV, donde se han indicado también, las representaciones a que pertenecen las componentes, en el sistema de referencia antes definido, de un vector polar  $\vec{\mu}$ , tal como el que representa un momento dipolar (o una traslación).



TABLA XV

Representaciones irreducibles	Caracteres				
	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	$\mu_z$
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	$\mu_z$
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	$\mu_x$
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	$\mu_y$

Existiendo sólo representaciones irreducibles de primer orden, cada una de las coordenadas normales debe servir de base a una de éstas y, puesto que el movimiento de vibración más general se puede interpretar como superposición de vibraciones normales, bastará ver la representación a que da lugar aquél, y descomponerla en suma de irreducibles, para saber cuántas coordenadas normales pertenecen a cada especie de simetría (es decir, dan lugar a cada representación).

Se demuestra además, por simples consideraciones de simetría, que las vibraciones fundamentales son activas cuando pertenecen a la misma especie de simetría que una de las componentes del momento dipolar, viniendo afectada por cada vibración activa precisamente aquella componente que pertenece a su misma especie.

En el caso del SO<sub>2</sub>, el desplazamiento general, definido por las variables  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$ ,  $\Delta d$ , dan lugar a una representación  $\Gamma$  que obtendremos transformando estas variables en cada una de las operaciones del grupo, y considerando la transformación

lineal que producen el mismo efecto. Se obtiene para  $\Gamma$  la representación

$$E \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{V(zx)} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{V(zy)} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

cuya tabla de caracteres es

	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_{V(zx)}$	$\sigma_{V(zy)}$
$\Gamma$	3	1	3	1

de la que se deduce la descomposición

$$\Gamma = 2A_1 + B_1$$

que indica que existen dos coordenadas normales de la especie  $A_1$  y una de la  $B_1$ , siendo activas las tres vibraciones normales a que dan lugar, y afectando las dos primeras a la componente  $\mu_z$  del momento dipolar y la tercera a la  $\mu_x$ .

Estamos ahora en condiciones de aplicar la teoría del apartado anterior al caso particular del  $SO_2$ , calculando las matrices  $f$  de [54] para esta molécula. Con este objeto, seguiremos la marcha indicada anteriormente, comenzando por calcular las matrices  $f$  y  $g$ .

Matriz  $f$ . La expresión [78] de la energía potencial en el caso del  $SO_2$  puede escribirse en la forma

$$2V = (\Delta r_1 \quad \Delta r_2 \quad \Delta \alpha) \begin{pmatrix} f_r & f_{rr} & r f_{ra} \\ f_{rr} & f_r & r f_{ra} \\ r f_{ra} & r f_{ra} & r^2 f_{\alpha\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \alpha \end{pmatrix}$$

donde han recibido igual nombre los coeficientes que, por razones de simetría, deben ser idénticos y se ha introducido el factor  $r$  (92) en los coeficientes que multiplican a la variable  $\Delta\alpha$ , a fin de que  $f_r$ ,  $f_{rr}$ ,  $f_\alpha$ ,  $f_{r\alpha}$  tengan todas las mismas dimensiones. Los valores numéricos de estas constantes están determinadas por diversos procedimientos y autores (57) (58) y (59). Elegiremos los dados por Kivelson (57) que son:

$$f_r = 10,006 \cdot 10^5 \text{ dinas cm}^{-1}$$

$$f_\alpha = 0,7933 \cdot 10^5 \quad " \quad "$$

$$f_{rr} = 0,0236 \cdot 10^5 \quad " \quad "$$

$$f_{r\alpha} = 0,189 \cdot 10^5 \quad " \quad "$$

[III - 95]

junto con el valor de  $r$  dado en (92).

Matriz 9. Para la determinación de los elementos de esta matriz, seguiremos el procedimiento expuesto en el capítulo 4: de la obra de Wilson, Decius y Cross (5), utilizando una notación semejante.

Si llamamos  $\vec{e}_1$  y  $\vec{e}_2$  a los vectores unitarios, representados en la figura 24, los vectores  $S_{tr}$  considerados en dicha obra son en nuestro caso

$$\vec{S}_{r10_1} = \vec{e}_1 \quad \vec{S}_{r10_2} = 0 \quad \vec{S}_{r1s} = -\vec{e}_1$$

$$\vec{S}_{r20_1} = 0 \quad \vec{S}_{r20_2} = \vec{e}_2 \quad \vec{S}_{r2s} = -\vec{e}_2 \quad [\text{III} - 96]$$

$$\vec{S}_{\alpha 0_1} = \frac{\vec{e}_1 \cos \alpha - \vec{e}_2}{r \sin \alpha} \quad S_{\alpha 0_2} = \frac{\vec{e}_2 \cos \alpha - \vec{e}_1}{r \sin \alpha} \quad S_{\alpha s} = \frac{(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)(1 - \cos \alpha)}{r \sin \alpha}$$

con lo que la matriz  $g$ , vendrá dada según la Eq [3] - Sec. 4-2 de (5) en la forma

$$g = \begin{pmatrix} \mu_0 + \mu_s & \mu_s \cos \alpha & -\mu_s \frac{\sin \alpha}{r} \\ \mu_s \cos \alpha & \mu_0 + \mu_s & -\mu_s \frac{\sin \alpha}{r} \\ -\mu_s \frac{\sin \alpha}{r} & -\mu_s \frac{\sin \alpha}{r} & \frac{2}{r^2} (\mu_0 + \mu_s (1 - \cos \alpha)) \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 97]$$

Coordenadas de simetría. Como se dijo anteriormente, el problema que nos ocupa se puede simplificar introduciendo coordenadas de simetría, o sea, coordenadas internas, obtenidas mediante combinación lineal de  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$ ,  $\Delta \alpha$ , de modo que sean de las mismas especies de simetría que las vibraciones normales de la molécula, (en nuestro caso, dos de la especie  $A_1$  y una de la  $B_2$ ). Estas coordenadas de simetría, que llamamos  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ , las obtendremos de acuerdo con la ecuación [7] de la sección 6-4 de (5) teniendo en cuenta las tablas de caracteres del grupo  $C_{2v}$ , resultan

$$S_1 = \mathcal{N}_1 (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_1 + \Delta r_2) = 2 \mathcal{N}_1 (\Delta r_1 + \Delta r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2)$$

$$S_2 = \mathcal{N}_2 (\Delta \alpha + \Delta \alpha + \Delta \alpha + \Delta \alpha) = 4 \mathcal{N}_2 \Delta \alpha = \Delta \alpha$$

para la especie  $A_1$  y

III - 98

$$S_3 = \mathcal{N}_3 (\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_1 - \Delta r_2) = 2 \mathcal{N}_3 (\Delta r_1 - \Delta r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

donde

son factores de normalización, que

hemos elegido de forma que la transformación

$$(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta \alpha) \rightarrow (S_1, S_2, S_3) \quad \text{sea ortogonal.}$$

- Con esto se obtienen las relaciones;

$$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{pmatrix} \quad \text{con} \quad U = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 99]$$

La matriz  $U$  es ortogonal, es decir,  $U^{-1} = U^+$

Como estas coordenadas de simetría tienen el mismo carácter de coordenadas internas que las anteriormente utilizadas, todas las fórmulas del apartado anterior pueden aplicarse a ellas si bien, para evitar confusiones, se utilizarán letras mayúsculas  $F$ ,  $G$ ,  $L$ , etc. en las expresiones dadas en coordenadas de simetría, conservándose las minúsculas correspondientes  $f$ ,  $g$ ,  $l$ , etc. cuando se utilicen las coordenadas  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$ ,  $\Delta r_3$ .

Ecuación secular. Llamando  $F$  y  $G$  a las matrices simétricas que permiten calcular  $2V$  y  $2T$  en función de las nuevas coordenadas

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{s}_1 & \dot{s}_2 & \dot{s}_3 \end{pmatrix} G^{-1} \begin{pmatrix} \dot{s}_1 \\ \dot{s}_2 \\ \dot{s}_3 \end{pmatrix} \quad 2V = \begin{pmatrix} s_1 & s_2 & s_3 \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

y teniendo en cuenta [78] y [79], la relación [99]

$$F = U f U^+ \quad \text{y} \quad G^{-1} = U g^{-1} U \quad \text{o} \quad G = U g U$$

con lo que de [94] [97] y [99]



$$G = \begin{pmatrix} \mu_0 + \mu_s(1 + \cos \alpha) & -\frac{\sqrt{2} \mu_s \sin \alpha}{r} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2} \mu_s \sin \alpha}{r} & \frac{2}{r^2} (\mu_0 + \mu_s(1 - \cos \alpha)) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_0 + \mu_s(1 - \cos \alpha) \end{pmatrix} \quad \text{III - 100}$$

$$F = \begin{pmatrix} fr + frr & \sqrt{2} r f r \alpha & 0 \\ \sqrt{2} r f r \alpha & r^2 f \alpha & 0 \\ 0 & 0 & fr - frr \end{pmatrix} \quad \text{[III - 101]}$$

$$GF = \begin{pmatrix} (GF)_{11} & (GF)_{12} & 0 \\ (GF)_{21} & (GF)_{22} & 0 \\ 0 & 0 & (GF)_{33} \end{pmatrix} \begin{aligned} (GF)_{11} &= [\mu_0 + \mu_s(1 + \cos \alpha)](fr + frr) - 2\mu_s f r \alpha \sin \alpha \\ (GF)_{12} &= r\sqrt{2} [\mu_0 + \mu_s(1 + \cos \alpha)] frr - \mu_s f \alpha \sin \alpha \\ (GF)_{21} &= \frac{\sqrt{2}}{r} [\mu_0 + \mu_s(1 + \cos \alpha)] 2 f r \alpha - \mu_s (fr - frr) \sin \alpha \\ (GF)_{22} &= 2 [\mu_0 + \mu_s(1 - \cos \alpha)] f \alpha - 2\mu_s f r \alpha \sin \alpha \\ (GF)_{33} &= [\mu_0 + \mu_s(1 - \cos \alpha)] (fr - frr) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta ahora los valores numéricos de [92]

93 y 95 resulta

$$GF = \begin{pmatrix} 4,6696 \cdot 10^{28} & -3,2068 \cdot 10^{18} & 0 \\ -1,3738 \cdot 10^{36} & 9,8055 \cdot 10^{27} & 0 \\ 0 & 0 & 6,5581 \cdot 10^{28} \end{pmatrix} \quad \text{[III-102]}$$

Como vemos, mediante la introducción de coordenadas de simetría, la ecuación 82 se descompone en una de segundo grado y otra de primero

$$\begin{vmatrix} 4,6696 \cdot 10^{28} - \lambda & - 8,2068 \cdot 10^{18} \\ -1,3738 \cdot 10^{36} & 9,8055 \cdot 10^{27} \end{vmatrix} (6,5581 \cdot 10^{28} - \lambda) = 0$$

que dan lugar a las raíces

$$\lambda_1 = 4,69987 \cdot 10^{28}$$

$$\lambda_2 = 0,95023 \cdot 10^{28}$$

$$\lambda_3 = 6,5581 \cdot 10^{28}$$

De estos valores se deducen mediante la relación [6] las frecuencias de vibración del

$$\nu_1 = 1151,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 517,5 \text{ "}$$

$$\nu_3 = 1,359,6 \text{ "}$$

[III - 104]

Valores que están en concordancia con los experimentales.

Matriz L. Relacionadas ya las coordenadas  $(\Delta r_1 \Delta r_2 \Delta \alpha)$  con las  $(S_1 S_2 S_3)$  mediante [99] debemos hallar la matriz L que permite obtener las coordenadas normales en función de las de simetría en la forma

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = L^{-1} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 105]$$

con lo que las [54] quedan, teniendo en cuenta [99] en la forma

$$\begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = U^+ L \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = L^{-1} \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{pmatrix} = L^{-1} U \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 106]$$

Como se indicó en el apartado anterior, debemos resolver los sistemas de ecuaciones análogos a [90], para los tres valores de  $\lambda_k$  dados en [103]. Debe notarse que, por la forma especial de la matriz  $GF$  de [102] cada uno de esos sistemas se descompone en dos ecuaciones homogéneas con dos incógnitas y una tercera en la que sólo interviene la tercera, pudiéndose prescindir, en todos los casos, de una de las tres ecuaciones, en virtud de la compatibilidad asegurada por ser raíz de la ecuación secular.

Para la primera raíz,  $\lambda_1$ , el sistema [90] junto con la solución adoptada es

$$-1,3738 \cdot 10^{36} A_{11} - 3,7193 \cdot 10^{28} A_{21} = 0 \quad \text{y} \quad A_{31} = 0$$

$$A_{11} = 3,7193 \cdot 10^{-8} \quad A_{21} = -1,3738 \quad A_{31} = 0$$

para  $\lambda_2$ , resulta

$$3,7193 \cdot 10^{28} A_{12} - 8,2068 \cdot 10^{18} A_{22} = 0 \quad \text{y} \quad A_{32} = 0$$

$$A_{12} = 8,2068 \cdot 10^{-10} \quad A_{22} = 3,7193 \quad A_{32} = 0$$

y para  $\lambda_3$ , una solución, es evidentemente

$$A_{13} = 0 \quad A_{23} = 0 \quad A_{33} = 1$$

introduciendo los factores de proporcionalidad  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ , considerados en [91] la matriz  $L$  queda

$$L = \begin{pmatrix} 3,7193 \cdot 10^{-8} \rho_1 & 8,2068 \cdot 10^{-10} \rho_2 & 0 \\ -1,3738 \rho_1 & 3,7193 \rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & \rho_3 \end{pmatrix} \quad [\text{III} - 107]$$

y hallando los elementos de la diagonal principal de la matriz

$L^+FL$  e identificando según 86 con la  $\Lambda$ , como se dijo anteriormente

$$\rho_1^2 (A_{11}^2 F_{11} + 2 A_{11} A_{21} F_{12} + A_{21}^2 F_{22}) = \lambda_1$$

$$\rho_2^2 (A_{12}^2 F_{11} + 2 A_{22} A_{12} F_{12} + A_{22}^2 F_{22}) = \lambda_2 \quad [\text{III} - 108]$$

$$\rho_3^2 A_{33}^2 F_{33} = \lambda_3$$

de donde, sustituyendo los valores antes calculados

$$\rho_1 = \sqrt{\frac{4,69987 \cdot 10^{28}}{1,87902 \cdot 10^{-9}}} = 5,8379 \cdot 10^{18}$$

$$\rho_2 = \sqrt{\frac{0,95023 \cdot 10^{28}}{2,28079 \cdot 10^{-10}}} = 6,4546 \cdot 10^{18} \quad [\text{III} - 109]$$

$$\rho_3 = \sqrt{\frac{6,5581 \cdot 10^{28}}{9,9824 \cdot 10^5}} = 2,5631 \cdot 10^{11}$$

con lo que [105] en virtud de [107] y [109] queda en la forma

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,1713 \cdot 10^{11} & 5,2972 \cdot 10^9 & 0 \\ -8,0202 \cdot 10^{18} & 2,4007 \cdot 10^{19} & 0 \\ 0 & 0 & 2,5631 \cdot 10^{11} \end{pmatrix} \quad [\text{III-110}]$$

Al resolver las ecuaciones [108] quedan indeterminados los signos de  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ , que en [109] se han elegido todos positivos. Es indiferente adoptar unos u otros signos, pues el cambio de uno de ellos origina tan sólo el cambio de signo en una columna de [107], lo cual, a su vez, equivale a cambiar el

signo de una de las  $Q_k$ , lo que no altera su condición de coordenada normal.

Obtenida la matriz  $L$  de [105] se calcula fácilmente los elementos de  $L^{-1}$ , pudiéndose escribir:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = L^{-1} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4,5683 \cdot 10^{-12} & -1,0080 \cdot 10^{-21} & 0 \\ 1,5262 \cdot 10^{-12} & 4,1318 \cdot 10^{-20} & 0 \\ 0 & 0 & 3,9015 \cdot 10^{-12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad [\text{III-111}]$$

y por tanto la [106] efectuado el cálculo del producto  $L^{-1}U$  da lugar a la relación

$$Q_1 = 3,2303 \cdot 10^{-12} \Delta r_1 + 3,2303 \cdot 10^{-12} \Delta r_2 - 1,0080 \cdot 10^{-21} \Delta \alpha$$

$$Q_2 = 1,0792 \cdot 10^{-12} \Delta r_1 + 1,0792 \cdot 10^{-12} \Delta r_2 + 4,1318 \cdot 10^{-20} \Delta \alpha$$

$$Q_3 = 2,7588 \cdot 10^{-12} \Delta r_1 - 2,7588 \cdot 10^{-12} \Delta r_2$$

[III - 112]

#### c) Variación del momento dipolar en las vibraciones normales.

Los resultados experimentales procedentes de la determinación de intensidad, junto con las fórmulas del capítulo anterior, permiten obtener los valores de los módulos de los vectores  $\left( \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_3} \right)_0$ . Interesa considerar las relaciones existentes entre estos módulos y las componentes de estos mismos vectores. Para ello, tendremos en cuenta, que según se dijo en la pág. 213, las vibraciones  $Q_1$ ,  $Q_2$ , no afectan a  $M_x$  ni a  $M_y$ , mientras que la  $Q_3$ , no afecta a  $M_y$  ni



a  $\mu_z$  , por lo que

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta Q_1} = \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_1} = \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_2} = \frac{\delta \mu_y}{\delta Q_2} = \frac{\delta \mu_y}{\delta Q_3} = \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_3} = 0 \quad \text{III - 113}$$

donde se ha suprimido por brevedad, como se hará en lo sucesivo, los índices , que indican que las derivadas se toman en las posiciones de equilibrio.

Resulta así que  $\left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right|$  nos da directamente el valor de  $\frac{\delta \mu_z}{\delta Q_1}$  , salvo por lo que se refiere al signo, y análogamente para las otras dos derivadas. Se puede escribir, por tanto

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta Q_1} = \varepsilon_1 \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right| \quad \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_2} = \varepsilon_2 \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right| \quad \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_3} = \varepsilon_3 \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_3} \right| \quad [\text{III - 114}]$$

donde  $\varepsilon_1$  ,  $\varepsilon_2$  ,  $\varepsilon_3$  , toman los valores  $\pm$  según el signo de los primeros miembros. Conocidos los segundos miembros, hay por consiguiente,  $2^3 = 8$  posibilidades para el sistema de valores de las componentes de las  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k}$  .

Los resultados más interesantes son no obstante los que se refieren al cálculo de  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1}$  ,  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_2}$  ,  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta \alpha}$  , que dan una idea más intuitiva de la variación del momento dipolar al modificarse la estructura de la molécula. Teniendo en cuenta

[113] y [114] resulta

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta r_1} = \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_3} \frac{\delta Q_3}{\delta \Delta r_1} = \varepsilon_3 \frac{\delta Q_3}{\delta \Delta r_1} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_3} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta r_2} = \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_3} \frac{\delta Q_3}{\delta \Delta r_2} = \varepsilon_3 \frac{\delta Q_3}{\delta \Delta r_2} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_3} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \alpha} = \frac{\delta \mu_x}{\delta Q_3} \frac{\delta Q_3}{\delta \Delta \alpha} = \varepsilon_3 \frac{\delta Q_3}{\delta \Delta \alpha} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_3} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta r_1} = 0 \quad \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta r_2} = 0 \quad \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta \alpha} = 0 \quad [\text{III} - 115]$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta r_1} = \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_1} \frac{\delta Q_1}{\delta \Delta r_1} + \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_2} \frac{\delta Q_2}{\delta \Delta r_1} = \varepsilon_1 \frac{\delta Q_1}{\delta \Delta r_1} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right| + \varepsilon_2 \frac{\delta Q_2}{\delta \Delta r_1} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta r_2} = \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_1} \frac{\delta Q_1}{\delta \Delta r_2} + \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_2} \frac{\delta Q_2}{\delta \Delta r_2} = \varepsilon_1 \frac{\delta Q_1}{\delta \Delta r_2} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right| + \varepsilon_2 \frac{\delta Q_2}{\delta \Delta r_2} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha} = \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_1} \frac{\delta Q_1}{\delta \Delta \alpha} + \frac{\delta \mu_z}{\delta Q_2} \frac{\delta Q_2}{\delta \Delta \alpha} = \varepsilon_1 \frac{\delta Q_1}{\delta \Delta \alpha} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right| + \varepsilon_2 \frac{\delta Q_2}{\delta \Delta \alpha} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right|$$

fórmulas que teniendo en cuenta los valores numéricos deducidos de [112] dan lugar a

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta r_1} = - \frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta r_2} = \varepsilon_3 \cdot 2,7588 \cdot 10^{-12} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_3} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \alpha} = \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta r_1} = \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta r_2} = \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta \alpha} = 0 \quad [\text{III} - 116]$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta r_1} = \frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta r_2} \varepsilon_1 \cdot 3,2303 \cdot 10^{-12} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right| + \varepsilon_2 \cdot 1,0792 \cdot 10^{-12} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right|$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha} = - \varepsilon_1 \cdot 1,0080 \cdot 10^{-21} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_1} \right| + \varepsilon_2 \cdot 4,1318 \cdot 10^{-20} \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_2} \right|$$

d) Interpretación de los resultados obtenidos para el  $\text{SO}_2$ .

Como se ha dicho en el párrafo anterior, una de las aplicaciones de la medida de intensidades en el espectro infrarrojo, es la determinación de los valores de las componentes de los vectores  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1}$ ,  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_2}$ ,  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta \alpha}$ , para la posición de equilibrio.

Para ello, utilizaremos las fórmulas [116], ya que la [77] nos permiten calcular las  $\left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0$  a partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. En efecto, sustituyendo en [77] los valores ya utilizados de las constantes físicas que contiene, obtenemos

$$\left( \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0^2 = 4.0654 \cdot 10^{-3} \frac{\nu_k}{\bar{\nu}_k} A_k \quad [\text{III} - 117]$$

Las frecuencias medias  $\bar{\nu}_k$ , definidas en [63], se han calculado por el procedimiento indicado en [64], obteniéndose como valores medios para una serie de cinco representaciones gráficas de  $\log \frac{T_0}{T}$  frente a  $\nu$  para cada banda, los consignados en la tabla XVI, donde se han resumido también los valores de  $A_k$  y  $\nu_k$ , dados en capítulos anteriores y los de  $\left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right|_0$ , deducidos de [117] junto con los errores probables, estimados en tanto por ciento. Advertiremos que para evitar errores, debido al calibrado del espectrógrafo, en el cálculo del factor  $\frac{\nu_k}{\bar{\nu}_k}$ , se ha determinado directamente la diferencia  $\bar{\nu}_k - \nu_k$  deduciéndose  $\bar{\nu}_k$  de ésta y del valor de  $\nu_k$  [104].

TABLA XVI

	$\nu_k(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_k(\text{cm}^{-1})$	$A_k$ S/s en NTP	Error Probable	$\left  \frac{\delta \mu}{\delta Q_k} \right _{\text{VEE}}$	Error Probable
Banda $\nu_1$	1151,0	1152,9	$3,48 \cdot 10^{12}$	3%	60,8	1,5%
Banda $\nu_2$	517,5	522,2	$3,53 \cdot 10^{12}$	6%	61,5	3%
Banda $\nu_3$	1359,6	1359,5	$26,4 \cdot 10^{12}$	8%	168	4%

Llevando estos valores a las expresiones [116] se obtiene

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \Gamma_1} = - \frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \Gamma_2} = \epsilon_3 (4.63 \pm 0.07) \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \Gamma_1} = \frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \Gamma_2} = \epsilon_1 (1.97 \pm 0.06) \cdot 10^{-10} + \epsilon_2 (0.66 \pm 0.02) \cdot 10^{-10} \quad [\text{III} - 118]$$

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha} = -\epsilon_1 (0.061 \pm 0.002) \cdot 10^{-18} + \epsilon_2 (2.54 \pm 0.10) \cdot 10^{-18}$$

$$\frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \alpha} = \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta \Gamma_1} = \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta \Gamma_2} = \frac{\delta \mu_y}{\delta \Delta \alpha} = 0.$$

Como ya se dijo, para la terna de signos de  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ , hay ocho posibilidades, de las cuales designamos con A, B, C, y D, las cuatro que se especifican en la tabla XVII, y con A', B', C' y D' las que se obtienen de las anteriores cambiando simultáneamente los tres signos. En esta table se dan los valores de las derivadas [118] para cada una de las elecciones de signos A, B, C, y D, bastando cambiar de signo todos los valores

consignados en ella para obtener los correspondientes a las elecciones A', B', C', D'. En la última columna se incluyen los errores probables de todos los datos de cada fila.

TABLA XVII

Casos	A	B	C	D	Errores probables
Signos	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = 1$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$ $\epsilon_3 = -1$	$\epsilon_2 = 1$ $\epsilon_1 = \epsilon_3 = -1$	$\epsilon_2 = \epsilon_3 = 1$ $\epsilon_1 = -1$	
$10^{10} \frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \Gamma_1}$	4,63	-4,63	-4,63	4,63	0,07
$10^{10} \frac{\delta \mu_x}{\delta \Delta \Gamma_2}$	-4,63	4,63	4,63	-4,63	0,07
$10^{10} \frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \Gamma_1}$	2,63	2,63	-1,30	-1,30	0,07
$10^{10} \frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \Gamma_2}$	2,63	2,63	-1,30	-1,30	0,07
$10^{10} \frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha}$	2,48	2,48	2,60	2,60	0,1

De las ocho posibilidades consideradas, se pueden des-  
achar varias en un examen crítico que expondremos a continuación.

A partir de los datos de la tabla precedente, se puede  
calcular el valor del argumento  $\frac{\alpha'}{2}$  del vector  $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta \Gamma_1}$ , toma-  
do a partir del sentido positivo del eje Z, en el sentido de giro  
de las agujas del reloj. En cada uno de los casos considerados  
se obtienen los valores

	A	A'	B	B'	C	C'	D	D'
$\frac{\alpha'}{2}$	60°	-120°	-60°	120°	-106°	74°	106°	74°



Teniendo en cuenta que el argumento del vector  $\vec{\theta}_1$  es  $-60^\circ$  y el de su opuesto  $120^\circ$ , es natural desechar los casos en que la variación del momento dipolar resulte francamente transversal al movimiento del primer núcleo de O. Deben desecharse por tanto A A' y C y C', resultando posibles los casos B, B' y D y D' (con mayor probabilidad los dos primeros).

Por otra parte, se conoce el valor absoluto del momento dipolar permanente  $\vec{\mu}_0$  del  $\text{SO}_2$  y por la simetría de la molécula y teniendo en cuenta que el oxígeno es más electronegativo que el azufre, el vector  $\vec{\mu}_0$  debe estar dirigido en el sentido negativo del eje Z, de modo que

$$\mu_z = -|\vec{\mu}_0| \quad [\text{III} - 119]$$

Descomponiendo el vector  $\vec{\mu}_0$  en las direcciones de los enlaces S O<sub>(1)</sub> y S O<sub>(2)</sub> se obtienen los vectores  $\vec{\mu}_{e_1}$  y  $\vec{\mu}_{e_2}$  de igual módulo (y argumentos, respectivamente  $120^\circ$  y  $-120^\circ$ ), que suelen llamarse "momentos dipolares de enlaces". Si se admitiese que estos vectores  $\vec{\mu}_{e_1}$ ,  $\vec{\mu}_{e_2}$  acompañaban en la flexión de la molécula, (conservando las distancias  $r_1$  y  $r_2$ ) a las líneas de enlace, sin sufrir variación sus módulos, sería en todo momento

$$\mu_z = -2|\vec{\mu}_{e_1}| \cos \frac{\alpha}{2} \quad [\text{III} - 120]$$

y por la supuesta constancia de  $|\vec{\mu}_{e_1}|$  se tendría que

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha} = |\vec{\mu}_{e_1}| \sin \frac{\alpha}{2} \quad [\text{III} - 121]$$

La hipótesis que acabamos de indicar, solo puede aceptarse como después veremos, como una aproximación muy grosera, pero, no obstante debe dar cuenta del signo de  $\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha}$ , (que por tanto debe ser positivo, lo que significa que al abrir el ángulo de la molécula disminuye el valor absoluto del momento dipolar).

El valor aceptado de  $|\vec{\mu}_0|$  es  $1,50 \cdot 10^{-18}$  ues, ( 56 ) y por tanto en el equilibrio, teniendo en cuenta [119] [120] y [121], resulta

$$\frac{\delta \mu_z}{\delta \Delta \alpha} = \frac{|\vec{\mu}_0|}{2} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = 1,3 \cdot 10^{-18} \quad [\text{III} - 122]$$

Este valor es, efectivamente del mismo signo y del mismo orden que el consignado en la tabla XVII para los casos A B C y D, pero de signo contrario a los que resultan para A', B', C' y D', debiendo por tanto, desecharse éstos.

Teniendo en cuenta también los casos desechados anteriormente quedan tan sólo los B y D, que son los que tomaremos en consideración para una ulterior discusión. Algunos datos correspondientes a estas dos posibilidades vienen consignados con detalle en la tabla XVIII, que sirven de complemento a la XVII.

TABLA XVIII

Magnitud	B $\begin{cases} \varepsilon_1=1 \\ \varepsilon_2=1 \\ \varepsilon_3=-1 \end{cases}$	D $\begin{cases} \varepsilon_1=-1 \\ \varepsilon_2=1 \\ \varepsilon_3=1 \end{cases}$
Módulo del vector $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1} \left( \begin{smallmatrix} \delta \vec{\mu} \\ \delta \Delta r_2 \end{smallmatrix} \right) \dots$	$5,32 \cdot 10^{-10}$ ues.	$4,81 \cdot 10^{-10}$ ues.
Argumento del vector $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1} \left. \begin{matrix} \delta \vec{\mu} \\ \delta \Delta r_2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix}$	$-60^\circ$	$106^\circ$
Argumento del vector $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_2} \left. \begin{matrix} \delta \vec{\mu} \\ \delta \Delta r_1 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix}$	$60^\circ$	$-106^\circ$
Módulo del vector $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta a} \dots$	$2,48 \cdot 10^{-18}$ ues	$2,60 \cdot 10^{-18}$ ues
Para $\Delta r_1 = \Delta r_2 > 0$ , el $ \vec{\mu} $ $\dots$	disminuye	aumenta

Estos dos casos difieren, especialmente en el hecho de que se consigna en la última fila de la tabla: si es el caso B el que corresponde a la realidad al dar incrementos positivos a

$r_1$  y  $r_2$ , se obtiene una disminución en los valores absolutos de los momentos de enlace  $\vec{\mu}_1$  y  $\vec{\mu}_2$  y por tanto una disminución del momento dipolar de la molécula. Por el contrario, si es el caso D el que representa la realidad, al aumentar la distancia  $S \rightarrow 0$ , aumentarán los valores absolutos de los momentos de enlace con el consiguiente aumento del módulo del momento dipolar de la molécula.

Para un enlace francamente heteropolar cabría esperar el caso D y para uno homopolar queda menos clara la distinción entre ambos.

No obstante, la cuestión de si el momento dipolar aumenta

e disminuye con la distancia de los núcleos en las proximidades de su valor de equilibrio es una cuestión actualmente debatida, y esclarecida en muy pocos casos, y de un modo no muy claro. Una solución terminante de este problema, decidiría completamente la elección de signo (B o D) que debe efectuarse en nuestro caso. No disponiendo actualmente de resultados seguros en estas cuestiones solo podemos examinar con detalle otras consecuencias de las elecciones de signos B y D, viendo cuál es más satisfactoria para ellas.

En primer lugar, como el argumento del vector  $\vec{e}_1$  es  $-60^\circ$ , resulta mucho más satisfactoria la hipótesis B, ya que aun cuando no hay motivo para que las direcciones del desplazamiento del núcleo de oxígeno y del incremento del momento dipolar sean exactamente las mismas, la diferencia de  $14^\circ$  que se observa en el caso B, parece excesiva.

Si se tiene en cuenta que la carga del electrón es  $4,8 \cdot 10^{-10}$  u.e.s. se ve que el caso B equivale a un desplazamiento del núcleo de oxígeno, con una "carga equivalente" algo superior,  $5,32 \cdot 10^{-10}$  ues, mientras que en el caso D la carga equivalente sería  $-4,8 \cdot 10^{-10}$  ues. Parece más razonable el primer caso B, pues en otros enlaces formados con el oxígeno, en moléculas diatómicas se obtienen valores de  $5 \cdot 10^{-10}$  a  $8 \cdot 10^{-10}$  ues (2). Por otra parte el valor de  $\left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta d} \right|$  obtenido en la hipótesis B coincide mejor con el dado por la fórmula aproximada [122] que el elegido a partir de D.

En el estudio dinámico de los momentos dipolares de enlace

se han aceptado dos hipótesis principales, si bien no están suficientemente fundamentadas. Estas hipótesis son: 1) cuando se incrementa en  $dr$  la longitud de un enlace, se produce un momento dipolar  $\left(\frac{\delta\mu}{\delta r}\right)dr$  situado en la misma dirección del enlace. 2) cuando un enlace se flexiona en un ángulo  $d\theta$ , se produce un momento dipolar  $\mu_e d\theta$ , siendo  $\mu_e$  el momento efectivo de enlace situado en el plano de flexión y perpendicular a la dirección del enlace. En ambos casos, se supone que la variación de un enlace, en longitud o en ángulo, deja inalterados los otros momentos de enlace.

En el estudio de la molécula de anhídrido sulfuroso, por su sencillez y simetría, hemos podido restringir a dos casos los valores posibles de los módulos y argumentos de los vectores  $\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta\Delta r_1}$ ,  $\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta\Delta r_2}$  y de  $\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta\Delta\alpha}$ , lo que nos permite contrastar las dos hipótesis anteriores.

La discordancia entre el valor estático de  $\frac{\delta\mu_z}{\delta\Delta\alpha}$ , obtenido en [122] a partir del momento dipolar permanente de la molécula ( $1,3 \cdot 10^{-18}$  ues), y los valores dinámicos calculados a partir de las medidas de intensidades ( $2,48 \cdot 10^{-18}$  y  $2,60 \cdot 10^{-18}$  ues, en los casos B y D, respectivamente), nos llevan a la conclusión de que la segunda hipótesis, aceptada para los momentos parciales de enlace, está lejos de la realidad. Es decir, parece que no puede ser posible aceptar unos momentos dipolares de enlace, característicos del par de átomos que en él intervienen, y que de forma rígida acompañan al enlace en los movimientos de flexión. Por el contrario, nuestros resultados no están en contradicción con la primera hipótesis de los momentos parciales de



enlace, ya que el caso B concuerda exactamente con ella. En este caso, como se ha dicho, al aumentar la longitud del enlace S - O disminuye el momento dipolar de enlace conservando su dirección.

Una interpretación más profunda de las consideraciones anteriores requeriría un mayor desarrollo de la teoría de enlaces (hoy día fundamentalmente estática), junto con nuevos datos para enlaces análogos en diferentes tipos de moléculas.

## CONCLUSIONES

1ª .- Se ha realizado un estudio teórico comparativo y una discusión crítica de los fundamentos de los diversos métodos experimentales, para la medida de intensidades absolutas de bandas de vibración-rotación.

2ª .- Se demuestra, admitiendo unas hipótesis que se cumplen satisfactoriamente en los espectrógrafos, que la fracción de absorción integrada de una banda es independiente del poder de resolución del espectrógrafo.

3ª .- Basándose en la conclusión anterior, se demuestra que, tanto los valores de la fracción de absorción integrada de una banda, C, como los de la intensidad aparente, B, extrapolados para  $pL$  (presión parcial de gas problema por longitud de la célula) tendiendo a cero, coinciden con el valor de la intensidad absoluta de la banda, A, definida por:

$$A \equiv \int_b \alpha \, d\nu$$

siendo  $\alpha$  el llamado coeficiente de extinción y extendiéndose la integral a lo largo de toda la banda de absorción.

4ª .- Se demuestra que, en todo caso es:  $A \gg B \gg C$  por lo que B tenderá más rápidamente que C a su valor límite A. De aquí se deduce que es más conveniente, para la determinación experimental de la intensidad absoluta de una banda, medir la intensidad aparente que la fracción de absorción integrada.

5ª .- Se demuestra que la función B ( $pL$ ) es monótona decreciente, es decir, que la pendiente de la curva representa-

tiva de B frente a pL es siempre negativa. El valor, en el origen, de esta pendiente viene dado por:

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = -\frac{1}{2} \int_b ([\alpha(\nu)]^2 - [\bar{\alpha}(\nu)]^2) d\nu$$

siendo  $[\alpha(\nu)]^2 - [\bar{\alpha}(\nu)]^2$  la dispersión de los valores de  $\alpha(\nu)$ . Conviene, por lo tanto, para obtener con seguridad el límite A, disminuir la dispersión de  $\alpha(\nu)$ , lo que se consigue eliminando la estructura fina de rotación de la banda por ensanchamiento de las líneas de rotación mediante adición de un gas extraño no absorbente.

6ª .- De acuerdo con las conclusiones anteriores, se ha montado y puesto a punto una técnica experimental, que se describe y discute con detalle, apta para la medida de intensidades absolutas de bandas de vibración-rotación en infrarrojo.

7ª .- Se han medido, por aplicación de la técnica descrita, las intensidades absolutas de las tres bandas fundamentales de la molécula de anhídrido sulfuroso, obteniendo los siguientes resultados:

$$A_1 = (3,5 \pm 0,2) 10^{12} \text{ (ciclos/seg) cm}^{-1} \text{ en NTP}$$

$$A_2 = (3,6 \pm 0,3) 10^{12} \quad " \quad " \quad " \quad "$$

$$A_3 = (26,4 \pm 0,8) 10^{12} \quad " \quad " \quad " \quad "$$

8ª .- Se realiza un tratamiento mecánico-cuántico de las intensidades de las bandas de vibración-rotación para el caso general de moléculas poliatómicas con sus tres momentos de inercia diferentes, con lo que se relaciona el valor de la intensidad absoluta de una banda,  $A_k$ , con la variación del momento dipolar con la coordenada normal,  $Q_k$ , correspondiente:

lidades para los valores de las cargas efectivas  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1}\right)_0$ ,  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_2}\right)_0$ ,  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta \alpha}\right)_0$ , esto es, de los cambios en el momento dipolar con las variaciones de la longitud y ángulo de los enlaces. Se discuten y seleccionan como valores más razonables los siguientes: ( en unidades electrostáticas)

$$\text{Módulo del vector } \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1}\right)_0 \text{ (igual al del } \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_2}\right)_0) = 5,32 \cdot 10^{10}$$

$$\text{" " " } \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta \alpha}\right)_0 = 2,48 \cdot 10^{-18}$$

Los vectores  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_1}\right)_0$  y  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta r_2}\right)_0$  están situados en la dirección de los enlaces y dirigidos en el sentido S  $\rightarrow$  O. El vector  $\left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta \Delta \alpha}\right)_0$  está situado en la bisectriz del ángulo O-S-O y dirigido desde el azufre al centro de gravedad de los oxígenos. Un aumento en la longitud de los enlaces hace disminuir el momento dipolar de la molécula.

12ª .- Se discute, para nuestro caso, la validez de las hipótesis fundamentales, aceptadas en el tratamiento dinámico de los momentos dipolares de enlace.

BIBLIOGRAFIA



- (1) E.B. Wilson, Jr. y A.J. Wells : J. Chem. Phys.,  
14,578 (1.946).
- (2) D.F. Hornig y D.C. McKean: J. Physical Chem.,  
59,1133 (1.955).
- (3) G. Hersberg: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, 1<sup>a</sup>. ed. D. Van Nostrand Co., New York (1.945).
- (4) T.Y.Wu: Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, J.W. Edwards, Michigan (1.946).
- (5) E.B. Wilson, Jr. J.C. Decius y P.C. Cross: Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Co., New York (1.955).
- (6) J.H. Hibben: The Raman Effect and its Chemical Applications, Reinhold Pub. Co., New York (1.939) pág. 56.
- (7) E.T. Whittaker: Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies, Dover Pu., Nw York (1.944).
- (8) G.R. Harrison, R.C. Lord y J.R. Loofbourow: Practical Spectroscopy, 1<sup>a</sup>. ed. Blackie and Son, London and Glasgow (1.948).
- (9) R.A. Sawyer, Experimental Spectroscopy, 2<sup>a</sup> ed. Chapman

and Hall, London (1.951).

- (10) V.L. Williams: Rev. Sci. Instr., 19,135 (1.948).
- (11) W.E. Forsythe: The Measurement of Radiant Energy,  
Mc Graw-Hill Book Co., New York (1.937).
- (12) R.A. Friedel y A.G. Sharkey, Jr.: Rev. Sci. Instr.,  
18,928 (1.947).
- (13) H. Sheppard y G.J. Szasz: J. Chem. Phys.,17,86 (1.949).
- (14) Cita (8) pág. 136.
- (15) G.B.B.M. Sutherland y E.Lee: Rep. Progr. Phys.,  
11,144 (1.946-47).
- (16) D.F. Hornig y B.J. O'Keefe; Rev. Sci. Instr.,  
18,474 (1.947).
- (17) M.J.E. Golay: Rev. Sci. Instr., 18,357 (1.947).
- (18) E.S. Johansen: Ann.d. Physik., 33,517 (1.910).
- (19) H.Wright y L.W.Herschert: J.Opt.Soc.Am., 37,211 (1.947).
- (20) A.Savitsky y R.S. Halford: Rev. Sci. Instr.,  
21,203 (1.950).
- (21) D.G. Bourgin: Phys. Rev., 29,794 (1.927).
- (22) L.A. Matheson: Phys. Rev., 40,813 (1.932).
- (23) E. Barthelomé: Z.f.Physik Chemie,B23,131 (1.933).
- (24) E. Von Bahr: Ann.d.Physik.,29,780 (1.909);33,585 (1.910).
- (25) E. Von Bahr: Physik. Zeits., 12,1167 (1.911);  
Verh.d.D.Phys. Ges., 15,673, 710 (1.913).
- (26) G.Hertz: Verh.d.D.Phys.Ges., 13,617 (1.911).

- (27) D.M.Dennison, Phys. Rev. 31, 503 (1.928).
- (28) J.R. Nielsen, V.Thornton y E.B. Dale: Rev.Modern.  
Phys., 16, 307 (1.944).
- (29) C.R. De Prima y S.S. Penner: J.Chem. Phys.,  
23, 759 (1.955).
- (30) V.Weisskopf: Physik.Zeits., 34, 1 (1.933).  
H.Margenau y W.W.Watson: Rev.Mod.Phys., 8, 22 (1.936).
- (31) C.B.Bailey, A.B.D.Cassie y W.K.Augas: Proc.Roy.Soc.  
London., 130, 142 (1.930).  
E.F.Baker: Rev.Mod.Physics., 14, 198 (1.942).  
A.H. Nielsen: R.D.Shelton y W.H.Fletcher: J. Phys.  
Radium., 15, 604 (1.954).
- (32) G.F. D'Alelio: Substancias plásticas experimentales y  
resinas sintéticas; Manuel Marín, Bar-  
celona (1.948).
- (33) E.Moles, T.Toral y A. Escribano: Trans.Faraday Soc.,  
35, 1439 (1.939).
- (34) A.Klemenec: Die Behandlung und Reindarstellung von Gas-  
en, 2<sup>a</sup>.ed. Springer-Verlag, Wien,  
1.948, pág. 222.
- (35) H. Ulich y W.Jost: Kurzes Lehrbuch der physikalischen  
Chemie, 8<sup>a</sup>.ed.Stenkopff, Darmstadt,  
1.955, pág. 55.
- (36) H.J.Callomon, D.C. McKean y H.W.Thompson: Proc.Roy.Soc.,

A.208, 332, 341 (1.951).

(37) S.S. Penner y D. Weber: J. Chem. Phys., 19,807 (1.951).

(38) G.E. Hyde y D.F. Hornig: J. Chem. Phys., 20,647 (1.952).

(39) I.C. Hisatsune y D.F. Eggers Jr.: J. Chem. Phys.,  
23,487 (1.955).

(40) D.F. Eggers Jr. y B.L. Crawford Jr.: J. Chem. Phys.,  
19,1554 (1.951).

(41) A.M. Thorndike. A.J. Wells y E.B. Wilson Jr.: J. Chem.  
Phys., 15,157 (1.947).

(42) A.M. Thorndike: J. Chem. Phys., 15,868 (1.947).

(43) E.R. Nixon y P.C. Cross., J. Chem. Phys., 18,1316 (1.950).

(44) D.C. Robinson: J. Chem. Phys., 19,881 (1.951).

(45) D.G. McKean, H.J. Callomon y H.W. Thompson: J. Chem.  
Phys., 20,520 (1.952).

(46) S.S. Penner y D. Weber: J. Chem. Phys., 21,649 (1.953).

(47) D.F. Eggers Jr., I.C. Hisatsune y Van Alten., J. Phys.  
Chem. 59,1124 (1.955).

(48) A. Einstein: Phys. Z. 18,121 (1.917).

(49) P.A.M. Dirac: Proc. Roy. Soc., 114 A, 243 (1.927).

(50) H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball: "Quantum Chemistry".  
J. Wiley y Son. Inc., New York (1.946).

(51) B.L. Crawford, Jr. H.L. Dinamore: J. Chem. Phys.,  
18,1682 (1.950).

(52) P.M. Schatz y D.F. Hornig: J.Chem. Phys.,

23,1516 (1.953).

(53) Cita (5), pág. 163.

(54) B.P. Dailey, S. Golden y E.B. Wilson: Phys. Rev.,

72,871 (1.947).

(55) M.H. Sienk: J. Chem. Phys. 19,938 (1.951).

(56) G.F. Crable y W.V. Smith: J. Chem. Phys.,

19,502 (1.951).

(57) D. Kivelson: J. Chem. Phys., 22,904 (1.954).

(58) G. Glockler y J.Y. Tung: J. Chem. Phys.,

13,388 (1.945).

(59) S.R. Polo y M.K. Wilson: J. Chem. Phys.,

22,900 (1.954).